



# **DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**Materiais de contacto com água para consumo humano,  
mecanismos de degradação e contaminação**

Paulo Jorge Nico Casimiro

Nº 32787, Nº 2740 (licenciatura)

**Orientador:**

Professor Doutor Rui Silva

**Co-Orientadoras:**

Professora Doutora Teresa Cidade

Professora Doutora Conceição Raimundo



# Índice de Matérias

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>9</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>11</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1. CARACTERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS .....	14
1.2. METAIS .....	14
1.2.1. <i>Mecanismos de corrosão de metais</i> (Cravo, Maria),(Silva, Rui, 2008),(Jones, Denny A., 1996) .....	16
1.2.1.1. Polarização .....	23
1.2.1.2. Passivação .....	24
1.2.1.3. Tipos de corrosão .....	25
1.2.1.3.a) Corrosão uniforme.....	25
1.2.1.3.b) Corrosão localizada.....	26
1.2.1.3.c) Corrosão por arejamento diferencial .....	26
1.2.1.3.d) Corrosão por picadas (“pitting”) .....	27
1.2.1.3.e) Corrosão intersticial (“crevice” ou “gasket”) .....	27
1.2.1.3.f) Corrosão intergranular .....	28
1.2.1.3.g) Corrosão em camadas ou por esfoliação (“exfoliation”) .....	28
1.2.1.3.h) Corrosão por lixiviação selectiva (dealloyng).....	29
1.2.1.3.i) Corrosão bi-metálica ou galvânica .....	29
1.2.1.3.j) Corrosão sob tensão .....	31
1.2.1.3.k) Corrosão fadiga.....	32
1.2.1.3.l) Corrosão sob erosão .....	32
1.2.1.3.m) Corrosão sob cavitação.....	32
1.2.1.3.n) Corrosão microbiana .....	33
1.2.1.3.o) Corrosão por correntes vagabundas .....	34
1.2.2. <i>Metais Ferrosos</i> .....	34
1.2.2.1. Aços.....	35
1.2.2.1.1. Degradação dos aços .....	35
1.2.2.2. Aços galvanizados.....	36
1.2.2.2.1. Degradação dos aços galvanizados .....	37
1.2.2.3. Ferros Fundidos.....	38
1.2.2.3.1. Degradação de ferros fundidos.....	39
1.2.2.4. Aços inoxidáveis .....	40
1.2.2.4.1. Degradação de aços inoxidáveis .....	41
1.2.3. <i>Metais não ferrosos</i> .....	41
1.2.3.1. Ligas de Cobre .....	42
1.2.3.1.1. Latão .....	43
1.2.3.1.1.1. Degradação do latão.....	44
1.2.3.1.2. Bronze.....	45
1.2.5.1.2.1. Degradação do Bronze.....	46

1.2.3.2. Ligas de Chumbo .....	47
1.2.3.2.1. Degradação de ligas de chumbo .....	47
1.2.3.3. Ligas de Alumínio .....	47
1.2.3.3.1. Degradação de ligas de alumínio .....	49
1.2.3.4. Ligas com Crómio .....	49
1.2.3.4.1. Degradação de ligas com crómio .....	50
1.2.3.5. Ligas com Níquel .....	50
1.2.3.5.1. Degradação de ligas com níquel .....	50
1.2.3.6. Ligas com manganês .....	51
1.2.3.6.1. Degradação de ligas com manganês .....	51
1.2.3.7. Outras ligas .....	51
1.3. MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	52
1.3.1. Plásticos .....	56
1.3.1.1. Plásticos termoplásticos .....	56
1.3.1.2. Plásticos termoendurecíveis .....	58
1.3.2. Elastómeros .....	59
1.3.2.1. Borrachas .....	61
1.3.3. Fibras .....	62
1.3.4. Tintas .....	62
1.3.5. Lubrificantes .....	62
1.3.6. Colas, adesivos e agentes de soldadura .....	63
1.3.7. Impermeabilizantes .....	63
1.3.8. Membranas filtrantes .....	64
1.3.9. Degradação de materiais poliméricos .....	66
1.4. CERÂMICOS E VIDROS .....	68
1.4.1. Materiais cimentícios .....	69
1.4.1.1. Degradação de materiais cimentícios .....	69
1.5. COMPÓSITOS .....	70
1.5.1. Betão .....	72
1.5.1.1. Degradação do betão .....	72
1.5.2. Compósito de fibra de vidro .....	76
1.5.3. Fibrocimento .....	76
<b>2. PRODUTOS CONTAMINANTES RESULTANTES DA DEGRADAÇÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>3. IMPORTÂNCIA SANITÁRIA .....</b>	<b>82</b>
3.1. GUIDELINES WHO .....	82
3.1.1. Ferro .....	82
3.1.1.1. Consequências do ferro nos humanos .....	83
3.1.2. Cobre .....	83
3.1.2.1. Consequências do cobre nos humanos .....	84
3.1.3. Chumbo .....	84
3.1.3.1. Consequências do chumbo nos humanos .....	85
3.1.4. Alumínio .....	85
3.1.4.1. Consequências do alumínio nos humanos .....	86
3.1.5. Crómio .....	86
3.1.5.1. Consequências do crómio nos humanos .....	86
3.1.6. Níquel .....	87
3.1.6.1. Consequências do níquel nos humanos .....	88

3.1.7.	<i>Manganês</i> .....	88
3.1.7.1.	Consequências do manganês nos humanos.....	89
3.1.8.	<i>Zinco</i> .....	89
3.1.8.1.	Consequências do zinco nos humanos.....	89
3.1.9.	<i>Molibdénio</i> .....	90
3.1.9.1.	Consequências do molibdénio nos humanos.....	90
3.1.10.	<i>Cloreto de vinilo</i> .....	91
3.1.10.1.	Consequências do cloreto de vinilo nos humanos .....	91
<b>4.</b>	<b>ENQUADRAMENTO LEGAL E NORMATIVO .....</b>	<b>93</b>
4.1.	LEGISLAÇÃO EUROPEIA E NACIONAL.....	93
4.1.1.	<i>Directivas, Regulamentos e Decisões</i> .....	93
4.1.2.	<i>Decretos-Lei</i> .....	93
4.2.	BOAS PRÁTICAS RECONHECIDAS.....	94
4.2.1.	<i>Normas</i> .....	94
4.2.2.	<i>Recomendações</i> .....	95
4.2.3.	<i>Informações</i> .....	95
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>96</b>
5.1.	ESTUDO DE CASO 1 – PROBLEMAS DE QUALIDADE NOS SMAS DE ALMADA.....	97
5.1.1.	<i>Apresentação e discussão de resultados</i> .....	97
5.2.	ESTUDO DE CASO 2 – CONTAMINAÇÃO DE FERRO NA ÁGUA POR TUBOS DE AÇO GALVANIZADO .....	99
5.2.1.	<i>Apresentação e discussão de resultados</i> .....	103
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>116</b>
	<b>ÍNDICE REMISSIVO .....</b>	<b>124</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>128</b>
	ANEXO 1 – CÁLCULO DA REDUÇÃO DO OXIGÉNIO .....	128
	<b>BIBLIOGRAFIA, REFERÊNCIAS E CITAÇÕES .....</b>	<b>129</b>

## Índice de Figuras

FIGURA 1 - CORROSÃO DE METAL PELA ÁGUA SALGADA.....	17
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Fe-H <sub>2</sub> O (DENNY A. JONES) .....	21
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE POURBAIX, COM O DOMÍNIO DE ESTABILIDADE DA ÁGUA (DENNY A. JONES).....	21
FIGURA 4 - CORROSÃO POR JUNÇÃO DE METAIS DIFERENTES .....	22
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE POURBAIX COM CRITÉRIO DE PROTECÇÃO CATÓDICA (CORROSION ENGINEERING COMPANY) .....	23
FIGURA 6 - TAXA DE CORROSÃO VERSUS POTENCIAL E E A POLARIZAÇÃO ANÓDICA $\varepsilon_A$ (DENNY A. JONES) .....	24
FIGURA 7 - PASSIVAÇÃO E POTENCIAL DE OXIDAÇÃO ACIMA DE $E_p$ (DENNY A. JONES) .....	25
FIGURA 8 - TUBÉRCULOS NO INTERIOR DE UM TUBO DE MATERIAL FERROSO .....	26
FIGURA 9 - PORMENOR DE UMA ESCADA METÁLICA COM CORROSÃO POR ESFOLIAÇÃO .....	29
FIGURA 10 - EXEMPLO DE CORROSÃO GALVÂNICA.....	31
FIGURA 11 - MATERIAL POLIMÉRICO USADO PARA ALIVIAR A TENSÃO.....	31
FIGURA 12 - QUEBRA PROVOCADA POR CORROSÃO POR CAVITAÇÃO.....	33
FIGURA 13 - TUBOS CORROÍDOS NO INTERIOR, COM EFEITO DE BIOFILME .....	33
FIGURA 14 - TUBOS DE AÇO .....	35
FIGURA 15 - INCRUSTAÇÕES DE ÓXIDO DE FERRO NAS PAREDES DE UM RESERVATÓRIO DE ÁGUA.....	36
FIGURA 16 - TUBO DE FERRO FUNDIDO REVESTIDO NO INTERIOR COM COMPOSTO CIMENTÍCIO .....	39
FIGURA 17 - CORROSÃO NA SOLDADURA DE UM TUBO EM AÇO INOXIDÁVEL.....	41
FIGURA 18 - TUBOS DE COBRE .....	42
FIGURA 19 - CORROSÃO POR PICADAS EM TUBOS DE COBRE.....	43
FIGURA 20 - DIAGRAMA DE FASES DO LATÃO .....	44
FIGURA 21 - ESTRUTURA METALÚRGICA DE LATÃO $\alpha$ / (JOSEF KLINGER, TZW KARLSRUHE, 2008) .....	44
FIGURA 22 - DEGRADAÇÃO DE LATÃO APÓS 220 DIAS DE CONTACTO COM ÁGUA (JOSEF KLINGER, TZW KARLSRUHE, 2008) ..	45
FIGURA 23 - ACESSÓRIOS DE BRONZE .....	46
FIGURA 24 - DIAGRAMA DE FASES DO BRONZE .....	46
FIGURA 25 - EXEMPLOS DE RESÍDUOS EM CANOS DE CHUMBO.....	47
FIGURA 26 - BANHO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO .....	48
FIGURA 27 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO .....	49
FIGURA 28 - POLIMERIZAÇÃO DO POLIETILENO .....	52
FIGURA 29 - POLÍMEROS, DOS RECURSOS PRIMÁRIOS AOS PRODUTOS FINAIS (AZAPAGIC E OUTROS, 2003) .....	55
FIGURA 30 - CICLO DE VIDA DOS POLÍMEROS (LETRAS, 2008).....	55
FIGURA 31 - TUBOS EM POLIÉSTER E TEFLON.....	56
FIGURA 32 - ESTRUTURAS DE TEFLON E PVC (GOOGLE IMAGES).....	57
FIGURA 33 - TUBAGENS REVESTIDAS COM EPÓXIDO (EM BAIXO, TAPADAS NOS TOPOS).....	59
FIGURA 34 - RESERVATÓRIO DE ÁGUA REVESTIDO INTERNAMENTE COM RESINA EPÓXIDA (FOTO SMAS ALMADA).....	59
FIGURA 35 - ESTRUTURA ANTES DE APLICAÇÃO DE POLIURETANO (FOTO DE CRISTINA LOPES, EPAL, 2008).....	60
FIGURA 36 - ESTRUTURA APÓS APLICAÇÃO DE POLIURETANO (FOTO DE CRISTINA LOPES, EPAL, 2008) .....	61
FIGURA 37 - SISTEMAS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS (JOSEF KLINGER, TZW KARLSRUHE).....	64
FIGURA 38 - CISÃO HOMOLÍTICA DE POLÍMERO .....	66
FIGURA 39 - CISÃO HETEROLÍTICA.....	66
FIGURA 40 - ROTURA DE CANO DE PVC.....	67
FIGURA 41 - PORMENOR DE QUEBRA DE UM TUBO DE PVC FRAGILIZADO PELO SOL .....	68
FIGURA 42 - TIPOS DE MATERIAIS COMPÓSITOS.....	71
FIGURA 43 - CORROSÃO DO AÇO NO INTERIOR DO BETÃO.....	74
FIGURA 44 - PAREDE DE UM TUBO MULTICAMADA EM COMPÓSITO DE FIBRA DE VIDRO .....	76

FIGURA 45 - ROTURA DE UM TUBO EM FIBROCIMENTO .....	77
FIGURA 46 - DESINCRUSTAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO DA PAREDE DE UM RESERVATÓRIO .....	78
FIGURA 47 - CORROSÃO NO SUBSTRATO DE FERRO (K. GRUSKEVICA, E OUTROS).....	78
FIGURA 48 - CORROSÃO DO FERRO COM FORMAÇÃO DE BIOFILME (K. GRUSKEVICA, E OUTROS).....	79
FIGURA 49 - PRODUTOS FORMADOS NA OXIDAÇÃO DE CANOS EM MATERIAIS FERROSOS (K. GRUSKEVICA, E OUTROS).....	80
FIGURA 50 - TUBOS DE COBRE ANTES E DEPOIS DE OXIDADOS (K. GRUSKEVICA, E OUTROS) .....	80
FIGURA 51 - MECANISMOS DE CORROSÃO DE TUBOS DE COBRE (K. GRUSKEVICA, E OUTROS) .....	81
FIGURA 52- GRÁFICO DAS % DE RECLAMAÇÕES CAUSADAS POR FERRO (SMAS ALMADA) .....	98
FIGURA 53 - METROS DE TUBO INSTALADO EM ALMADA (SMAS ALMADA, 2008) .....	99
FIGURA 54 - PROVETES DE TUBOS DE AÇO GALVANIZADO, CORROÍDOS (ESQUERDA) E NOVOS (DIREITA) .....	100
FIGURA 55 - PORMENOR DOS TUBÉRCULOS NO INTERIOR DO TUBO DE GALVANIZADO .....	100
FIGURA 56 - AMOSTRAS IMERSAS EM ÁGUA .....	102
FIGURA 57 - PORMENOR DA LIBERTAÇÃO DE GÁS DOS TUBÉRCULOS .....	103
FIGURA 58 - PROVETES IMERSOS APÓS 3 HORAS.....	103
FIGURA 59 - AMOSTRAS B1, B2 E B3, APÓS 3 HORAS .....	104
FIGURA 60 - PROVETES IMERSOS APÓS 21 HORAS.....	104
FIGURA 61 - PROVETES B1, B2 E B3, APÓS 21 HORAS .....	105
FIGURA 62 - PROVETES IMERSOS APÓS 4 DIAS, SEM E COM AGITAÇÃO .....	105
FIGURA 63 - PROVETES B1, B2 E B3, APÓS 4 DIAS, SEM E COM AGITAÇÃO .....	105
FIGURA 64 - PROVETES IMERSOS APÓS UMA SEMANA.....	107
FIGURA 65 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA FE EM ÁGUA .....	109
FIGURA 66 - PROVETES B1, B2 E B3, APÓS UMA SEMANA DE IMERSÃO .....	110
FIGURA 67 - GRÁFICO DOS ENSAIOS ANALÍTICOS DA 1ª SEMANA .....	111
FIGURA 68 - ESPESSURA DE ZN NA SUPERFÍCIE EXTERNA DO TUBO AX .....	112
FIGURA 69 - PORMENOR DA CAMADA EXTERIOR DE ZN, NO TUBO AX .....	113
FIGURA 70 - PORMENOR DA ESPESSURA DA CAMADA DE ZN NO INTERIOR DO TUBO AX .....	114
FIGURA 71 - BIOFILME NO INTERIOR DE UM TUBO.....	117
FIGURA 72 - CORROSÃO POR PICADAS, COM FORMAÇÃO DE TUBÉRCULOS .....	118
FIGURA 73 - TORNEIRA DE LATÃO EM CORTE.....	119
FIGURA 74 - EXEMPLO DE TORNEIRA CORROÍDA .....	119
FIGURA 75 - LIGAÇÃO DE CONTADORES NO CAMPUS DA FCT .....	121

## Índice de Tabelas

TABELA 1 - ESTRUTURAS CRISTALINAS TÍPICAS DE METAIS .....	15
TABELA 2 - EXTRACTO DA SÉRIE GALVÂNICA DA ÁGUA DO MAR (VÁRIAS FONTES).....	19
TABELA 3 - COMPOSIÇÕES TÍPICAS DE FERROS FUNDIDOS.....	38
TABELA 4 - CRONOLOGIA DOS PRIMEIROS POLÍMEROS SINTÉTICOS (APONTAMENTOS PROF. BORDADO).....	54
TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS MAIS RELEVANTES DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (SITE DEP. QUIMICA, IST) 64	
TABELA 6 - RELAÇÃO ENTRE HR E VELOCIDADE DE CARBONATAÇÃO (EMMONS, 1993) .....	74
TABELA 7 - HISTÓRICO DE RECLAMAÇÕES DOS SMAS DE ALMADA .....	97
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BASE USADA NOS ENSAIOS 2 E 3 .....	101
TABELA 9 - CODIFICAÇÃO DOS ENSAIOS DO ESTUDO DE CASO 2 .....	102
TABELA 10 - RESULTADOS ANALÍTICOS DO ESTUDO DE CASO 2.....	106
TABELA 11 - ANÁLISE DO RESÍDUO DOS PROVETES B <sub>x</sub> POR FRX.....	107



# Resumo

## **Materiais de contacto com água para consumo humano, mecanismos de degradação e contaminação**

*O conhecimento da natureza das contaminações da água, assim como as consequências para a saúde humana dos diferentes contaminantes, levou a que a exigência do controlo e gestão da qualidade tenha atingido um nível considerável, quando comparado com outras áreas da saúde e ambiente.*

*De uma forma reactiva de actuar neste domínio, em que os ensaios laboratoriais eram realizados depois de consumida a água, passou-se a ter uma atitude preventiva, em que se procuram identificar pontos críticos dos sistemas, e avaliá-los a tempo de se tomarem medidas. Deste modo, os materiais de contacto com a água são uma potencial origem de contaminações, tóxicas ou não, que importa controlar.*

*Nesta dissertação pretende-se concluir que alguns materiais são totalmente desadequados para contacto com água para consumo humano, pelo elevado perigo que comportam, mas muitos outros apenas têm um risco considerável se não forem usados adequadamente, ignorando os mecanismos de degradação.*

*Pretende-se ainda demonstrar que a qualidade percebida (consequências) pelos consumidores, segundo a lei de Pareto<sup>1</sup>, está associada a um número muito pequeno de razões (causas), mas ao contrário da gestão empresarial, aqui o mais importante é gerir os 80% não perceptíveis.*

**Palavras-chave:** degradação, contaminação, mecanismos, água

---

<sup>1</sup> Também conhecida como princípio 80-20, ou seja, que para muitos fenómenos, 80% das consequências resultam de 20% das causas.



# Abstract

## Materials in contact with water for human consumption, degradation and contamination mechanism

*The knowledge of the nature of water contaminations, as well as its consequences to the human health, by different contaminants, increases the quality control level, in comparison to other domains of health and environment.*

*From a reactive way to actuate in this domain, where the laboratory essays were realized before de water consumption, it is preferred a preventive behavior, which seeks to identify critical conditions, and evaluate them in time in order to take the correct. In this view, the material in contact with water is one potential source of contaminations, toxics or not, but important to control.*

*This thesis aims to conclude that some materials are totally inappropriate to use in contact with water for human consumption, by the danger that they admit. But many others, only have a considerable risk, if they are not rightly use, disregard the degradation mechanisms.*

*Also want to demonstrate that the major problems felled by the consumers, by the Pareto principle<sup>2</sup>, were originated by a small part of the causes. But contrary of the business management, here we need to manage the 80%.*

**Keywords:** degradation, contamination, mechanisms, water

---

<sup>2</sup> The Pareto principle (also known as the 80-20 rule, the law of the vital few, and the principle of factor sparsity) states that, for many events, roughly 80% of the effects come from 20% of the causes.



# Agradecimentos

*Em primeiro lugar tenho de agradecer aos meus filhos, Matilde e Lucas, que sendo ainda muito pequenos, e inocentemente, provocaram em mim a vontade de prosseguir nesta tarefa de reabilitar conhecimentos passados, dos anos de faculdade, e conciliá-los com outros mais recentes, da actividade profissional e da evolução científica.*

*À minha mulher, Maria do Céu, pelo incentivo que me deu, mesmo sabendo dos custos em tempo que isso traria.*

*Ao meu orientador, Professor Rui Silva, da Secção de Metalurgia, especialmente por ter aceitado o desafio que as minhas dúvidas foram causando, à Professora Teresa Cidade, da Secção de Materiais Poliméricos, ambos do Departamento de Ciência dos Materiais, e ainda à Professora Conceição Raimundo, do Departamento de Ambiente, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pela orientação.*

*Ao Professor João Pedro Veiga, pelos ensaios de fluorescência de RX, e pelos esclarecimentos de dúvidas.*

*À Cecília Sousa, pelas várias determinações analíticas.*

*Aos SMAS de Almada devo a possibilidade de ter tomado conhecimento com a realidade da aplicação dos materiais em contacto com a água, e durante mais de vinte anos ter visto muitos dos factos que me levaram a questionar, duvidar, estudar, analisar, e algumas vezes concluir empiricamente alguns dos temas apresentados.*

*À Comissão Especializada da Qualidade da Água da Associação Portuguesa de Distribuidores de Água e Saneamento, e em representação desta à Comissão Técnica do Esquema Nacional de Certificação de Materiais e Produtos em Contacto com Água, da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, devo muitos dos conhecimentos que adquiri, durante a fundamentação das opiniões que fui solicitado a dar.*



## 1. Introdução

No seguimento da Directiva 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, transposta para o Direito nacional pelo Decreto-Lei 243/2001 de 5 de Setembro, revogado pelo Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto, foi atribuída à autoridade competente nacional para a coordenação e fiscalização do controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano, ERSAR<sup>3</sup>, a responsabilidade de aprovar um esquema de certificação de materiais e produtos para contacto com água de consumo humano.

Este esquema de certificação terá como finalidade garantir a qualidade da água, agindo preventivamente através de uma lógica de Plano de Segurança da Água (PSA), como foi preconizado pela Carta de Bona para o Abastecimento Seguro de Água para Consumo Humano, da IWA<sup>4</sup>, e mais recentemente pela Organização Mundial de Saúde.

O conhecimento dos mecanismos de degradação dos materiais, as impurezas da sua constituição, o seu comportamento em contacto com água (bruta, de processo e tratada), o seu envelhecimento, e outros factores que influenciem o seu estado durante a vida útil, é fundamental para que estabeleça a certificação destes materiais.

Outro aspecto muito importante é o relativo à contaminação da água, de forma a torná-la própria ou imprópria para o fim a que se destina, seja ele o consumo humano directo (bebida ou usada na confecção de alimentos), o uso em lavagens (banho, loiça, roupa, etc.), o uso em processos produtivos (alimentos, medicamentos, outros), a produção de água pura ou ultra pura para laboratórios, centros de hemodiálise ou outros fins.

A contaminação da água em quantidades e estados químicos não prejudiciais ao destino pretendido, apesar de poderem constituir degradação dos materiais, não constituem em si um perigo considerável, e podem ser irrelevantes.

Apesar de ser uma questão relevante, considerada no esquema de certificação nacional, não irá ser abordada nesta dissertação a avaliação dos produtos químicos utilizados no tratamento e desinfecção da água, como sejam a filtração, pré-oxidação, coagulação, floculação, desincrustação, desinfecção, regulação de pH e eventualmente aditivos, a considerar para sistemas de produção baseados em micro, ultra e nanofiltração, ou osmose inversa.

Na avaliação realizada com esta dissertação, vão ser considerados os pressupostos da Directiva Quadro relativa a resíduos<sup>1</sup>, pois na preparação do trabalho foi considerado que

---

<sup>3</sup> Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, IP

<sup>4</sup> IWA – *International Water Association*

alguns dos problemas de migração para a água de elementos os compostos perigosos, nomeadamente nos materiais poliméricos, estão associado com a necessidade de produzir materiais incluindo a reciclagem e a reutilização de resíduos, provocando uma produção de materiais mais degradáveis, eventualmente até biodegradáveis, que sendo um aspecto positivo do ponto de vista ambiental (numa óptica geral), é também uma potencial causa de contaminação numa óptica mais restrita.

Pretende-se nesta dissertação mostrar que muitos dos materiais utilizados não constituem risco considerável, se colocados simplesmente em contacto com a água. A avaliação do perigo vai ser claramente influenciada pela deficiente utilização, não respeitando as compatibilidades de materiais, assim como as técnicas de aplicação. Deste modo, tão importante como as características intrínsecas de cada material, é o conhecimento científico dos técnicos que o vão aplicar, assim como dos projectistas dos sistemas de captação, adução, armazenamento e distribuição de água destinada ao consumo humano.

Por último irá ser demonstrado que a maior causa de queixas relativas a problemas de qualidade da água de consumo humano, e que reflecte a qualidade perceptível pelo consumidor, está associada a apenas uma parte muito pequena dos problemas que podem existir, seguindo o princípio de Pareto (80-20), muito utilizado na gestão empresarial.

### **1.1. Caracterização e degradação dos materiais**

O estudo da degradação dos materiais, e para esta dissertação em particular os de contacto com água destinada ao consumo humano, é fundamental para garantir o estado de conservação dos diferentes órgãos (depósitos, tubagens, válvulas, bombas, acessórios), que importa controlar, mas também os produtos resultantes desta degradação, na medida em que podem constituir uma contaminação da água.

### **1.2. Metais**

Os metais, enquanto materiais sólidos, são fundamentalmente constituídos por elementos químicos de carácter metálico (metais, metalóides, metais alcalinos, metais de transição, metais alcalino terrosos), com estrutura cristalina que lhes confere a capacidade dos electrões de valência “fluírem” livremente.

Esta propriedade é responsável por várias características únicas, em especial (e regra geral) uma elevada condutividade eléctrica e térmica.

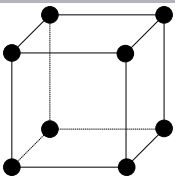
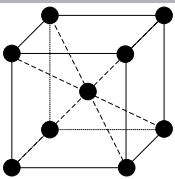
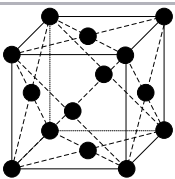
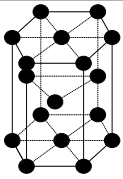
Do ponto de vista cristalográfico, são geralmente de ordenação cristalina simples, com uma alta densidade atómica e elevada simetria, o que lhes confere uma considerável



elasticidade, resistência à tracção e compressão, plasticidade, ductibilidade, entre outras características mecânicas relevantes.

São conhecidas 14 diferentes estruturas cristalinas de metais. Contudo, quase todos os metais com importância comercial solidificam num dos quatro tipos de arranjos descritos na tabela 1.

**Tabela 1 - Estruturas cristalinas típicas de metais**

Estrutura	Esquema unitário	Nº de vizinhos mais próximos	Eficiência de compactação	Metais típicos
Cúbica simples SC		6	52%	Nenhum
Cúbica corpo centrado BCC		8	68%	Fe, Cr, Mn, Cb, W, Ta, Ti, V, Na, K
Cúbica face centrada FCC		12	74%	Fe, Al, Cu, Ni, Ca, Au, Ag, Pb, Pt
Hexagonal compacta HCP		12	74%	Be, Cd, Mg, Zn, Zr

Ao solidificarem, os metais começam por formar pequenos núcleos sólidos em solução. Estes núcleos actuam como um gérmen a partir do qual outros átomos se acrescentam para formar uma rede cristalina. A nucleação e o crescimento destes cristais acontece em vários pontos do líquido, desenvolvendo-se até todo o líquido ser consumido, formando-se um aglomerado de cristais adjacentes, ou seja, um material policristalino. Cada um destes cristais é designado num material policristalino por grão, sendo as fronteiras entre os grãos designadas por limites de grão.

Em geral, as dimensões destes cristais são da ordem de alguns micrómetros (também existem grãos com dimensões macroscópicas ou, no outro extremo da escala, com dimensões sub-micrométricas, materiais nanocristalinos), podendo ser observados por microscopia óptica após a devida preparação metalográfica. Quanto maior a taxa de nucleação, menores serão as dimensões dos grãos formados. Esta estrutura de grão influencia algumas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos metais, pois os limites dos grãos (interfaces) e a eventual textura cristalina, desenvolvida por alguma orientação preferencial dos grãos, irão condicionar as suas propriedades.

Em condições não muito oxidantes, a maior parte dos metais é relativamente estável à temperatura ambiente, com excepções nos alcalinos e alcalino-terrosos, da primeira e segunda coluna da tabela periódica, com um e dois electrões na última camada. No entanto, com excepção dos metais nobres (Au, Pt e Pd), em condições ordinárias, os metais tendem a mineralizar (a corrosão é muitas vezes referida como um retorno ao estado mineral).

Subdividem-se os metais aqui estudados em dois grupos muito distintos, os ferrosos, onde se incluem os aços e os ferros fundidos e os não-ferrosos.

Podemos ainda considerar, em termos de importância, que alguns são normalmente componentes das ligas (Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V, Zn) e outros surgem na maioria dos casos como impurezas ou contaminantes (As, Ba, Be, Cd, Hg, Li, Pb, Sb, Ti)<sup>ii</sup> dessas ligas.

No esquema de certificação, serão considerados à partida alguns materiais que não podem em qualquer circunstância ser utilizados em contacto com água para consumo humano, pelo conhecimento cientificamente comprovado de acumulação no organismo a longo prazo.

As ligas de chumbo são sempre excluídas, uma vez que o conhecimento da sua influência na saúde humana está verificado, mesmo para pequenas doses diárias.

### 1.2.1. Mecanismos de corrosão de metais (Cravo, Maria)<sup>iii</sup>,(Silva, Rui, 2008)<sup>iv</sup>,(Jones, Denny A., 1996)<sup>v</sup>

Segundo a IUPAC<sup>5</sup>, podemos definir a corrosão como “uma reacção irreversível e interfacial de um material (metal, cerâmico ou polímero) com o ambiente, que resulta no consumo do material ou na dissolução deste num material da componente ambiental”.

Podemos classificar a corrosão em dois modos:

---

<sup>5</sup> IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

- Corrosão seca, também designada por oxidação directa ou de alta temperatura, entre um metal e a atmosfera, na ausência de água ou de uma outra fase líquida apropriada, ou seja, sem transporte iónico em solução líquida <sup>v</sup>.
- Corrosão húmida, também designada por aquosa, molhada, electroquímica ou de baixa temperatura. Envolve soluções aquosas ou, de uma forma mais abrangente, soluções electrolíticas (condutoras iónicas) <sup>v</sup>.

Apenas o segundo modo de corrosão vai ser objecto de estudo no âmbito desta dissertação, uma vez que é o modo de corrosão mais importante a baixas temperaturas.

A corrosão húmida de um metal é um fenómeno exclusivamente electroquímico, comparável ao que sucede nas pilhas ou na electrólise, em que se dão transformações de oxidação-redução, havendo transferências eléctricas das regiões catódicas para as regiões anódicas (ver figura 1).



Figura 1 - Corrosão de metal pela água salgada

A forma de corrosão explicável pela comparação com pilhas, é um fenómeno natural que converte o estado metálico num estado mais estável, havendo sempre uma fracção, mais ou menos importante e fortemente dependente do pH, de iões metálicos que permanece na solução, precipitando a restante fracção na forma de sais contendo o metal.

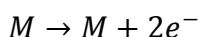
Um caso particular da corrosão húmida é a corrosão electrolítica, esta ocorre geralmente por causas “não naturais” (exteriores ao sistema metal/solução), pois necessita do fornecimento de energia eléctrica exterior. Sendo menos habitual, pode no entanto ser mais rápida.

Esta forma de corrosão não é habitual em tubagens de edifícios, pois necessita da captação de “correntes vagabundas”, ou seja, de uma polarização externa. Exigirá ainda a presença indevida de água nos materiais adjacentes aos tubos, pelo que pode ter alguma relevância em tubagens enterradas (e não devidamente acondicionadas).

Nas pilhas habituais existem dois materiais diferentes, os eléctrodos, onde um constitui o ânodo e o outro o cátodo, introduzidos num electrólito, indispensável para a sua constituição. Na natureza, temos um electrólito muito frequente, a água, que tem uma condutividade variável em função da quantidade de iões que possui em solução.

Num mesmo componente metálico podem desenvolver-se ânodos e cátodos. Nas regiões onde se desenvolvem as reacções anódicas, os ânodos, dá-se a oxidação dos átomos de metal, que passam para a solução sob a forma de catiões<sup>6</sup>, ou seja, há perda de material metálico. Os electrões libertos nesta reacção anódica são transferidos para as regiões onde se desenvolvem as reacções catódicas, os cátodos.

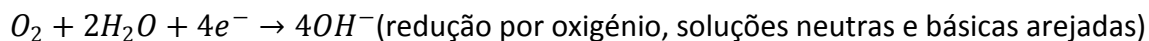
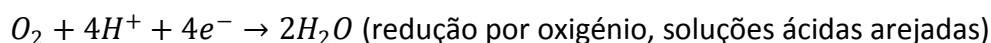
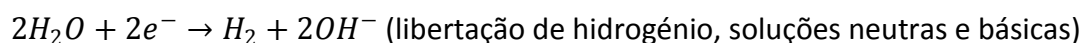
*Exemplo de reacção anódica (de oxidação de metal genérico M):*



Nas regiões onde ocorrem as reacções de redução, o cátodo, que tem um potencial eléctrico superior ao do ânodo, dá-se a reacção de consumo dos electrões por qualquer espécie redutora existente no meio, desde que haja uma condução eléctrica (em geral, pelo substrato metálico e/ou por certos estratos de produtos de corrosão) entre as duas regiões (anódica e catódica) que permita a transferência de electrões de um lado para o outro.

No caso da corrosão há duas reacções catódicas fundamentais: em meios ácidos, onde há excesso de hidrogeniões ( $H^{+}$ ), pode dar-se a redução do  $H^{+}$  e em meios arejados, ácidos a alcalinos (abrangendo o intervalo de pH da água para consumo humano) será predominante a redução de oxigénio<sup>7</sup>. A tabela seguinte resume algumas das mais importantes reacções catódicas em sistemas aquosos (aeróbios e anaeróbios).

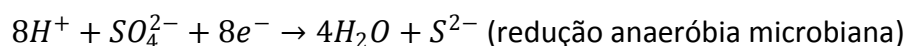
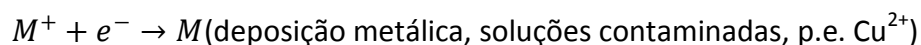
*Exemplos de reacção catódica (de redução):*




---

<sup>6</sup> Iões de carga positiva

<sup>7</sup> Convém, no entanto, notar que podem ocorrer em simultâneo várias reacções catódicas e anódicas.



Do valor da diferença de potencial entre as reacções de oxidação e redução depende a intensidade de corrente (*i*) debitada, que, por sua vez, se pode relacionar com a massa de material destruído (*m*), por:

$$m = e \times i \times t$$

Em que **e** (equivalente electroquímico) é uma constante do metal e **t** o tempo.

Pelo exposto, compreende-se que o cátodo não sofre corrosão.

Daqui se conclui que para se evitar a corrosão de um determinado metal, em meio aquoso, podemos fazer a sua ligação eléctrica a outro metal menos nobre (indicado pela sua posição relativa nas chamadas séries galvânicas, veja-se a tabela), que corroendo-se o protege. Este processo é conhecido por protecção catódica por ânodos sacrificiais. Também se pode obter um efeito idêntico através de corrente imposta, que corresponde a inverter o processo de corrosão electrolítica, ligando o metal a proteger a uma fonte unidireccional de corrente de modo a que constitua o ânodo do processo electroquímico (este método é muito utilizado na industria petroquímica).

Tabela 2 - Extracto da série galvânica da água do mar (várias fontes)

<b>+ nobres (catódicos)</b>	Platina
	Ouro
	Grafite
	Titânio
	Prata
	Aço inoxidável (passivo)
	Níquel
	Monel
	Bronzes (Cu-Sn)
	Cobres
	Latões (Cu-Zn)
	Estanho
	Chumbo
	Soldas chumbo/estanho
	Aço inoxidável (activo)
	Ferro fundido de alto níquel
	Ferro fundido

	Aço macio
	Alumínio com 5% Cádmi
	Cádmi
	Alumínio comercial puro (1100)
	Zinco
	Ligas de magnésio
<b>+ activos (anódicos)</b>	Magnésio

Numa avaliação termodinâmica <sup>v</sup>, num dado sistema aquoso, é necessário ter em consideração as reacções químicas possíveis, analisadas directamente pela lei de acção das massas, e as reacções electroquímicas, expressas no sentido da reacção de oxidação e recorrendo à equação de Nernst ( $\Delta G = nFE$ , na sua forma mais básica). Da combinação resulta:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

Sendo  $\Delta G = nFE$  e  $\ln(x)/\log(x) \approx 2,303$ , vem

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log K$$

O que resulta numa equação muito prática para o estudo das reacções electroquímicas, sendo  $E^0$  o potencial padrão para a reacção,  $F$  a constante de Faraday (96487 Coulomb, ou seja, a carga eléctrica correspondente a uma mole de electrões) e  $n$  o número de moles de electrões envolvidos na respectiva reacção electroquímica (se  $n \neq 0$ ).

Conhecendo as energias livres padrão, e/ou os potenciais padrão, é possível determinar, para sistemas diferentes, as regiões de estabilidade das fases sólidas e/ou as regiões de predominância das diversas espécies iónicas, representadas num mapa de Potencial *versus* pH (ver figura 2). A corrosão será mais significativa nas regiões (região de corrosão) em que as espécies iónicas contendo o metal são as mais importantes, ou seja, o equilíbrio obriga a elevadas concentrações dessas espécies em solução. Nas regiões onde o potencial produto da corrosão é pouco solúvel, teremos algum efeito protector (regiões de passivação). A região onde o metal é “estável” (em equilíbrio, as concentrações de metal na solução são muito baixas) designa-se por domínio de imunidade.

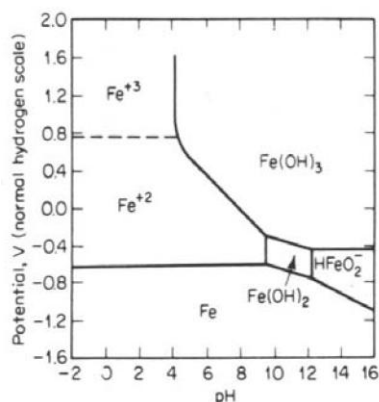


Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Denny A. Jones)

Através desta avaliação termodinâmica, também podemos avaliar a região de estabilidade da água, em condições normais, e condicionar as variáveis de modo a evitar ou reduzir a corrosão de metais (ver figura), sejam eles ferrosos ou não.

O domínio de estabilidade da água delimita no diagrama de Pourbaix as condições naturais (potencial vs. pH) que se podem encontrar num sistema aquoso se não existir uma polarização externa. A linha superior desse domínio representará uma solução saturada em O<sub>2</sub> (totalmente arejada) e a linha inferior uma solução saturada em H<sub>2</sub> (totalmente anaeróbica) em condições de pressão e temperatura normais (ver figura 3).

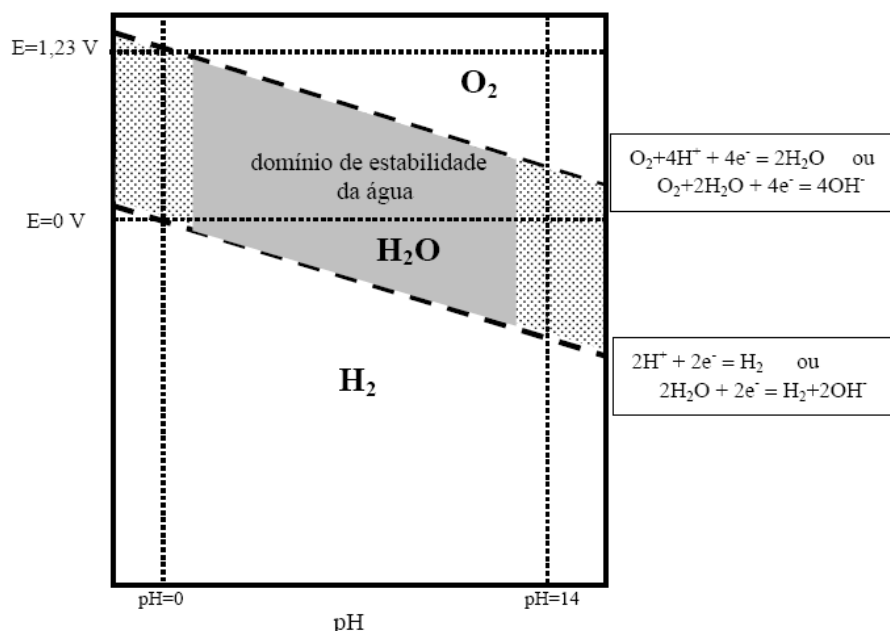


Figura 3 - Diagrama de Pourbaix, com o domínio de estabilidade da água (Denny A. Jones)

Voltando aos mecanismos de corrosão, admite-se que na superfície dos metais se estabelecem micro-pilhas funcionando em curto-circuito, cujos cátodos podem ser

quaisquer heterogeneidades existentes, tais como impurezas, zonas de diferentes estruturas ou de tensões residuais e camadas naturais e artificiais.

Num metal puro, sem existência de heterogeneidades químicas, a corrosão também é possível mas será muito menos rápida e uniforme, dados os cátodos e ânodos não terem locais destacadamente preferenciais à sua formação: a nucleação (início) da corrosão torna-se assim mais difícil.

Note-se ainda que o mecanismo descrito corresponde no essencial a corrosão com causas atribuíveis à qualidade do metal ou à junção de metais com potenciais electroquímicos diferentes (metais dissimilares) (ver figura 4). Sabe-se porem, que um processo electroquímico (pilha) pode ser constituído por dois eléctrodos do mesmo metal, desde que mergulhados em electrólitos diferentes.



Figura 4 - Corrosão por junção de metais diferentes

Na prática a corrosão que se processa por analogia com estas pilhas é das mais frequentes e traduz a importância da heterogeneidade do meio, Assim haverá corrosão, designada por corrosão diferencial, se um metal tem, por exemplo, zonas simultaneamente em contacto com meios de pH, humidade, condutividade ou concentrações de componentes activos, diferentes. Pode acontecer por exemplo por diferentes teores de oxigénio, designada por corrosão por arejamento diferencial, e consiste na corrosão de áreas anódicas, onde o oxigénio é mais escasso, por oposição às áreas catódicas onde este é abundante ou de acesso mais fácil.



Como mais adiante se descreverá, várias formas de corrosão descritas como: intersticial, em fendas, sob depósitos, em recantos, na linha de superfície e na maioria dos casos por picadas, são formas por arejamento diferencial<sup>8</sup>.

### 1.2.1.1. Polarização

As reacções electroquímicas anódicas (de oxidação) e catódicas (de redução), descritas anteriormente, acontecem apenas para velocidades finitas. Se os electrões estiverem disponíveis, por exemplo, para a reacção  $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \uparrow$ , o potencial na superfície torna-se mais negativo, .

Da mesma forma, a deficiência de electrões no metal libertado por  $M \rightarrow M^2 + 2e^-$  na interface produz uma alteração potencial positiva chamada polarização anódica. Quando esta deficiência (polarização) se torna maior, a tendência para dissolução anódica também aumenta. Esta polarização anódica representa uma força motriz para a corrosão.

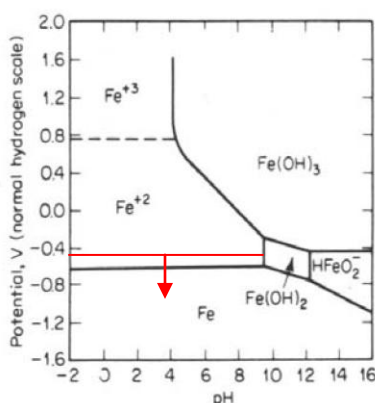


Figura 5 - Diagrama de Pourbaix com critério de protecção catódica (Corrosion Engineering Company)

Numa solução electrolítica aquosa a superfície irá evoluir espontaneamente para um potencial  $E_{corr}$  (potencial de corrosão), que depende da apetência e taxa a que os electrões podem ser trocados pelas reacções anódicas e catódicas actuaes. Se o potencial da superfície aumentar de  $E_{corr}$  para  $E$ , por polarização externa, a reacção anódica ou taxa de corrosão aumenta (ver figura 6). A polarização anódica é definida por  $\varepsilon_a = E - E_{corr}$ . Por outro lado, uma polarização catódica. Poderá transportar o metal até à região de imunidade,

<sup>8</sup> Estes processos podem ser evitados se impedirmos o contacto da solução aquosa com o ar ou por remoção do oxigénio da solução (p.e. através de agentes sequestradores de  $O_2$ ). Isto é facilmente verificável nas superfícies interiores dos reservatórios em betão, em que as zonas descobertas (como os tectos), mais expostas ao oxigénio, tendem a apresentar marcas superficiais da corrosão da estrutura em aço, em contraste com as superfícies submersas (menos arejadas), como os fundos.

conseguindo-se a designada protecção catódica do mesmo (veja-se o exemplo para o Fe na figura 5). Esta polarização será dada por  $\varepsilon_c = E - E_{\text{corr}}$ , com  $E > E_{\text{corr}}$ .

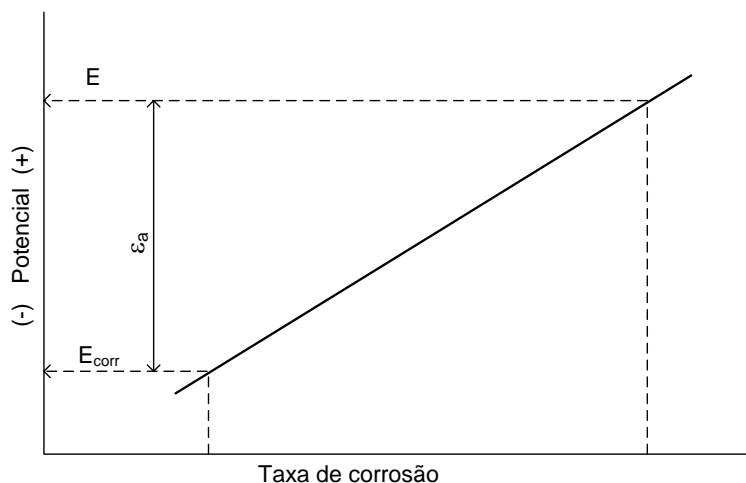


Figura 6 - Taxa de corrosão versus potencial  $E$  e a polarização anódica  $\varepsilon_a$  (Denny A. Jones)

Sem polarização, uma força motriz muito fraca irá produzir altas taxas, e a linha da figura 7.

#### 1.2.1.2. Passivação

Muitos metais, incluindo o ferro, níquel, crómio, titânio e cobalto, têm uma redução da taxa de corrosão acima de um potencial crítico  $E_p$ , como se pode ver figura 7. Este fenómeno é definido por passivação.

Esta passivação é causada pela formação de uma camada, por vezes muito fina, relativamente protectora, de óxidos ou outros produtos (pouco solúveis) resultantes da corrosão superficial, que actuam como barreira às trocas iónicas metal/solução necessárias para o desenvolvimento da corrosão.

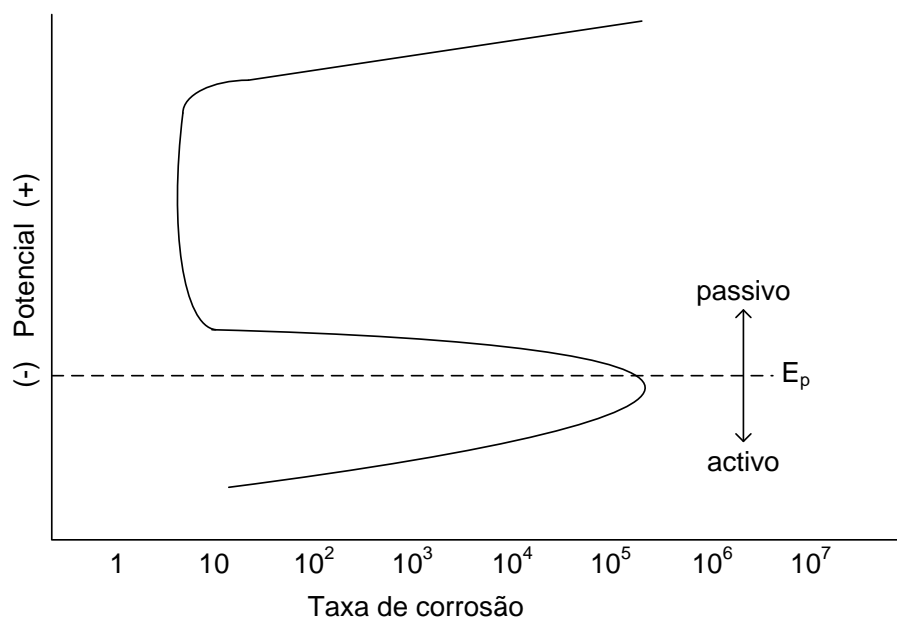


Figura 7 - Passivação e potencial de oxidação acima de  $E_p$  (Denny A. Jones)

Felizmente, a maioria dos metais, sob certas circunstâncias (ver regiões de passivação nos diagramas de Pourbaix) apresentam esta característica, o que reduz a corrosão dos materiais por eles formados. Esta passivação não é no entanto isenta de problemas, em especial por causa da pequena espessura e fragilidade da camada protectora, que pode “romper-se” e dar origem a fenómenos de corrosão nesses locais, como adiante se irão mostrar.

### 1.2.1.3. Tipos de corrosão

Indicam-se de seguida alguns termos e conceitos utilizados para caracterizar os modos de corrosão observados em tubagens e acessórios destinados a contacto com água para consumo humano.

#### 1.2.1.3.a) Corrosão uniforme

Generaliza-se a toda a superfície do metal, processando-se em todos os locais a velocidades semelhantes.

Os danos são condicionados pelos produtos susceptíveis de se formarem, e se estes são solúveis ou insolúveis, capazes ou não de produzir um fina camada, compacta e aderente à superfície do metal. A velocidade de corrosão diminuirá com a progressão desse filme ou camada.

Quando os produtos são mais solúveis, existe uma degradação contínua do metal a uma velocidade mais rápida e praticamente constante, sendo mais fácil de prever a durabilidade de uma peça metálica. No caso de tubos ou acessórios metálicos em

contacto com água, o metal dissolvido ou parcialmente precipitado na solução, por exemplo na forma dos seus óxidos, irá normalmente conferir um sabor desagradável, e causando ainda coloração à água, dada pelas substâncias dissolvidas.

Este tipo de corrosão ocorre em metais mais activos (como os aços ao carbono) ou em meios mais corrosivos (meios associados a regiões de corrosão dos diagramas de Pourbaix), em que existe uma franca dissolução ou fraca passivação conferida pelos produtos resultantes da corrosão.

Muitas vezes estas picadas estão cobertas por cúpulas dos produtos da corrosão (tubérculos) (ver figura 8), e no caso dos metais ferrosos, podem atingir volumes de dimensões suficientes para provocar perdas significativas de carga e até obstrução de tubos.



Figura 8 - Tubérculos no interior de um tubo de material ferroso

#### 1.2.1.3.b) Corrosão localizada

Caracteriza-se, por oposição relativamente à forma de corrosão anterior, ou seja, processa-se com velocidades elevadas em determinados locais bem definidos da superfície metálica. Este modo de corrosão é privilegiado quando, localmente, se criam situações de solução mais estagnada (de difícil renovação), sendo nessas regiões a concentração de sais e gases dissolvidos (por exemplo, oxigénio) diferente, gerando-se localmente células de concentração.

#### 1.2.1.3.c) Corrosão por arejamento diferencial

Esta corrosão é devida ao estabelecimento de zonas em que exista escassez de oxigénio em proximidade com outras onde este existe em abundância. Como veremos, muitas das formas de corrosão localizadas resultam de uma forte contribuição de uma corrosão por arejamento diferencial.

Quando o líquido em questão é a água, o oxigénio dissolvido é um factor quase imprescindível para a corrosão, e a sua eliminação é uma forma de combater esta corrosão. Isto é possível de provocar para algumas finalidades, como as caldeiras a vapor, mas não é permitido para água de consumo.

#### 1.2.1.3.d) Corrosão por picadas (“pitting”)

É um fenómeno de corrosão muito frequente, que é atribuível a causas do metal e do meio em contacto. Em geral manifesta-se em metais que apresentam uma excelente resistência à corrosão por formação de filmes muito protectores, por exemplo os aços inoxidáveis. Em determinadas condições e localmente, a protecção desse filme pode ser vencida em alguns pontos e a regeneração do filme impedida de prosseguir. Estas situações podem ocorrer pela acção de halogenetos, como os iões cloreto (estes dificultam a repassivação do metal por conduzirem à formação de produtos de corrosão mais solúveis), ou por bactérias redutoras de sulfatos. Esta situação é agravada, pois no interior dessas picadas podem desenvolver-se reacções de hidrólise, por reacção dos iões metálicos com a água, que contribuem para acidificar localmente o meio.

O processo é geralmente auto catalítico e regra geral está associado a uma corrosão por arejamento superficial.

#### 1.2.1.3.e) Corrosão intersticial (“crevice” ou “gasket”)

Também designada por corrosão em fendas ou sob depósitos, Este processo acontece pela existência de uma abertura, fenda ou greta, suficientemente espaçada para deixar penetrar a solução, mas de largura insuficiente para a renovação da solução. Geralmente desenvolve-se por um processo de corrosão por arejamento superficial. O mecanismo é semelhante à corrosão por picadas, com a diferença que neste caso a “picada” (por exemplo, fenda ou greta) já existia. É por isso mais fácil de se iniciar que a corrosão por picadas.

Este tipo de corrosão pode suceder quando algum componente metálico próximo desenvolve um processo de corrosão, por exemplo, por corrosão uniforme, ou existem partículas em suspensão na solução. Estes produtos podem precipitar ou podem ser arrastados para outros locais, onde podem contribuir para a formação de uma solução estagnada sob si (condição necessária para que este modo de corrosão se desenvolva).

Um exemplo caricato pode ser dado por um parafuso de aço que cai num depósito de aço inoxidável cheio de água, e que ao corroer vai iniciar um processo localizado no aço inoxidável que de outro modo não ocorreria. Em tubagens, as regiões em que a velocidade do fluxo abrande, por exemplo, troços onde a tubagem tem maior diâmetros,

são propícias à formação de depósitos, aumentando o risco de corrosão intersticial. As paragens prolongadas serão também prejudiciais.

Esta corrosão também é frequente em soldaduras deficientes, sob rebites, juntas roscadas, etc.

Para se evitar, podemos:

- Usar uniões soldadas em detrimento das aparafusadas ou rebitadas;

- Fechar as ranhuras existentes em interfaces expostas, por calafetagem<sup>9</sup>;

- Projectar estruturas com drenagem completa, evitando cantos rectos e regiões estagnantes;

- Remover os depósitos existentes, e se possível retirar também os sólidos suspensos passíveis de decantar;

- Retirar a carga húmida de reservatórios fora de serviço;

- Utilizar juntas não absorventes, como o teflon, e evitar linhaças.

#### 1.2.1.3.f) Corrosão intergranular

Dá-se quando a corrosão ocorre nos limites (fronteiras) de grão, mais reactivos que a matriz do metal, e está relacionada com factores inerentes ao metal.

Podem suceder por:

- Impurezas no limite de grão;

- Enriquecimento num ou mais elementos de liga na fronteira de grão;

- Empobrecimento em certos elementos nessas mesmas áreas.

Um exemplo põe ser dado pelo aço inoxidável, em que uma temperatura elevada provoca a precipitação de carbonetos de crómio entre os grão e a consequente redução de crómio na zona periférica, o que aumenta nestas regiões a probabilidade de corrosão.

#### 1.2.1.3.g) Corrosão em camadas ou por esfoliação<sup>10</sup> (“exfoliation”)

É um tipo de corrosão intergranular, que ocorre em metais apresentando uma microestrutura marcada por processos mecânicos de conformação com elevadas taxas de

---

<sup>9</sup> Processo de impedir a passagem de líquidos ou ar pela vedação

<sup>10</sup> Processo de separação, por lâminas, escamas ou fólios.

deformação, geralmente caracterizada por grãos alongados, apresentando segregações ou precipitações intergranulares, dispostos segundo a direcção de deformação maior, e eventualmente grãos espalmados segundo o plano perpendicular à acção mecânica de compressão.

Este fenómeno acontece por progressão preferencial da corrosão ao longo do limite de grão, provocando, devido à menor densidade dos produtos de corrosão que forma, e à estrutura de grãos muito alongados segundo uma direcção preferencial, destacamentos de camadas internamente não corroídas (ver figura 9). Não é normal a sua ocorrência em tubagens.



Figura 9 - Pormenor de uma escada metálica com corrosão por esfoliação

Casos típicos são a esfoliação em alumínios extrudidos e alguns ferros forjados a quente.

#### 1.2.1.3.h) Corrosão por lixiviação selectiva (dealloyng)

Numa liga de metais, pode suceder que a corrosão incida preferencialmente num dos elementos de liga. Convém não confundir este processo de corrosão com processos de extracção metalúrgica de determinados elementos ou de purificação de ligas ou metais.

Na corrosão por lixiviação selectiva o elemento removido é o menos nobre da liga, ou seja, o mais anódico.

Os processos mais conhecidos são a dezincificação dos latões (perda de Zn em ligas Cu-Zn) e a grafitização dos ferros fundidos cinzentos (perda preferencial do ferro, esta ocorre quando estas ligas ferrosas permanecem imersas em água por períodos longos). Também acontecem para outras ligas mais nobres mas, geralmente, em meios ácidos.

#### 1.2.1.3.i) Corrosão bi-metálica ou galvânica

Fenómeno em que um metal vai acentuar a velocidade de corrosão noutro metal, com estes em contacto físico, permitindo a passagem de electrões entre ambos. Os metais

dissimilares desenvolvem uma diferença de potencial entre si, em que o metal ou a liga menos nobre corrói.

Para além das condições do meio é importante ter em conta os seguintes aspectos.

- Distância entre os metais da série galvânica (ver tabela de série galvânica em água do mar);
- Relação entre a área catódica e a área anódica (área do metal mais nobre sobre a do menos nobre), sendo de evitar os grandes cátodos para pequenos ânodos, o que por vezes se verifica ao pintar os metais menos nobres, quando se devia efectuar o contrário;
- A corrosão galvânica manifesta-se mais acentuadamente nas regiões do metal menos nobre mais próximas da interface de contacto, resultando, por isso, numa corrosão muito localizada.

Este tipo de corrosão é muito habitual em tubagens de aço galvanizado (com zinco), em conjunto com acessórios de ligas de cobre.

Para se evitar, podemos:

- Usar combinações de metais próximos na série galvânica;
- Evitar relações de área desfavoráveis, ou seja, pequenos ânodos para grandes cátodos; (ver figura 11, com aço ao carbono pintado, o que reduz o cátodo, logo irá concentrar os pontos de corrosão)
- Isolar, entre si, os materiais diferentes sempre que possível, tendo em atenção que a precipitação de produtos de corrosão pode, localmente, curto-circuitar as juntas não condutoras;
- Manter as junções limpas, isto é, livres de produtos de corrosão, poeiras e outros detritos, higroscópicos<sup>11</sup> ou condutores;
- Aplicar revestimentos com precaução;
- Adicionar sempre que possível substâncias inibidoras da corrosão;
- Entre metais não similares, preferir junções roscadas às aparafusadas. Em metais similares preferir a brasagem<sup>12</sup>, usando um metal mais nobre, para se obter um efeito de área favorável (por exemplo, em tubos de cobre preferir uma solda de prata às convencionais soldas de Pb-Sn;

---

<sup>11</sup> Que absorvem a humidade do ar

<sup>12</sup> União conseguida apenas pela adição de um outro metal em fusão, necessariamente constituído por metal ou liga de metais de mais baixo ponto de fusão.



- Instalar um terceiro metal que seja anódico relativamente a ambos (protecção catódica por ânodo sacrificial, como o que se faz nos cascos dos navios com blocos de zinco para proteger as hélices e bronze) (ver figura 10).



Figura 10 - Exemplo de corrosão galvânica



Figura 11 - Material polimérico usado para aliviar a tensão

#### 1.2.1.3.j) Corrosão sob tensão

As fracturas induzidas no metal por acção do meio ambiente, “*environmentally induced cracking*”, ou simplesmente EIC, são um termo geral para falhas em peças causadas por mecanismos fragilizantes resultantes de uma acção combinada de tensões (acção mecânica) com o meio ambiente (acção química) na degradação do metal, ou seja, de corrosão sob tensão.

As velocidades de corrosão envolvidas são geralmente baixas e o nível de tensões existentes é frequentemente muito inferior ao da tensão de cedência do material (limite elástico).

Ocorre somente na conjugação de certos pares material/meio, por exemplo latões em meios amoniacais, ou em aços na presença de nitratos. No entanto, pode afirmar-se que esta só se desenvolve nas regiões em que hajam esforços de tracção.

#### 1.2.1.3.k) Corrosão fadiga

Pode ser considerada como um modo da corrosão sob tensão.

Acontece pela acção conjunta da corrosão e da fadiga<sup>13</sup> dos metais.

Exemplos conhecidos são: o das caldeiras de vapor que estejam submetidas a ciclos de aquecimento brusco seguido de arrefecimento; reservatórios de água que sejam regularmente vazados e voltados a encher ou peças metálicas sujeitas a variações diárias de temperaturas (como em monumentos no exterior).

Mas sem dúvida que o exemplo de engenharia mais importante deste fenómeno é o da degradação das estruturas das aeronaves, em especial das asas, que durante a vida útil sofrem muitas variações cíclicas de condições de utilização (esforços, temperaturas, etc.).

#### 1.2.1.3.l) Corrosão sob erosão

Acontece pela acção conjunta da corrosão e a erosão.

Ocorrem em tubagens ou dispositivos metálicos com circulação de fluidos a alta velocidade, ou que tenham em suspensão partículas abrasivas. Raramente é provocada por fluidos que circulem a velocidades inferiores a 0,5 m/s.

O fluido, ao passar na superfície do metal destrói a camada passiva, remove iões metálicos (dissolvidos em solução) e arrasta-os para longe das superfícies, a uma velocidade tal que impede a regeneração do filme passivante.

Um exemplo conhecido é o dos corpos das bombas de elevação das captações de água que arrastem finos de materiais rugosos de elevada dureza.

#### 1.2.1.3.m) Corrosão sob cavitação

A corrosão por cavitação<sup>14</sup> é um caso particular da corrosão sob-erosão. Esta resulta de variações hidrodinâmicas nos fluidos que conduzem a formação de bolhas gasosas, por evaporação. A nucleação e colapso destas bolhas nas interfaces metálicas danificam e impedem a regeneração de filmes passivantes, acelerando a corrosão.

---

<sup>13</sup> Os esforços de fadiga diferenciam-se por serem repetitivos ou cíclicos, isto é, não estáticos.

<sup>14</sup> Formação de cavidades (bolhas de vapor ou de gás) num líquido por efeito da redução da pressão total. Também pode ser o fenómeno provocado pela acção da hélice na água, gerando espaços de vácuo que causam uma redução no rendimento da acção propulsora e o aparecimento de fortes vibrações, quando a velocidade da rotação da hélice ultrapassa certo limite (Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa).

Esta forma de corrosão só se manifesta em fluxos turbulentos a alta velocidade, por exemplo, nas pás de turbinas ou próximo destas (ver figura 12).



Figura 12 - Quebra provocada por corrosão por cavitação

#### 1.2.1.3.n) Corrosão microbiana

Este fenómeno está relacionado com a presença de microrganismos.

Em alguns casos os microrganismos dão origem à formação de depósitos, talvez os mais importantes sejam as bactérias redutoras de sulfatos. Estas bactérias irão promover a despolarização do cátodo, consumindo o hidrogénio e reduzindo os sulfatos a sulfuretos. Para além de funcionarem como reacção catódica estas reacções acidificam localmente o meio. As SRBs são bactérias anaeróbias, que podem resistir até a meios muito ácidos (ver figura 13).



Figura 13 - Tubos corroídos no interior, com efeito de biofilme

É especialmente importante em meios aquosos aproximadamente neutros e estagnantes, entre 10 e 50°C e em permanente contacto com o metal.

Pode manifestar-se de um modo mais generalizado ou localizado (por exemplo por picadas). Por isto, pode ser englobada num dos tipos descritos anteriormente.

#### 1.2.1.3.o) Corrosão por correntes vagabundas

Este fenómeno dá-se pela interacção com correntes eléctricas que percorrem circuitos diferentes dos pretendidos, e que abandonam o seu trajecto inicial para dispersarem segundo percursos electricamente mais “fáceis” que o metal lhes proporciona.

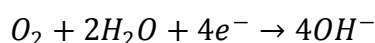
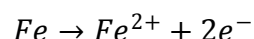
Ocorre principalmente nos solos de edifícios.

As correntes contínuas são as mais importantes, e podem ser originadas pelos sistemas de protecção catódica desenvolvidos para a protecção das próprias canalizações, ou pelo uso abusivo das canalizações como protecção de “terra”.

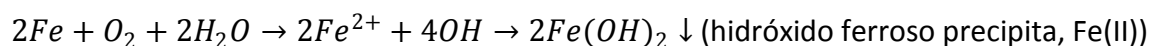
### 1.2.2. Metais Ferrosos

A sua importância é tal que designa uma época histórica, função da sua utilização desde pelo Homem, há mais de 2 milénios (são conhecidos artefactos Chineses datados de 550 AC de ferro fundido).

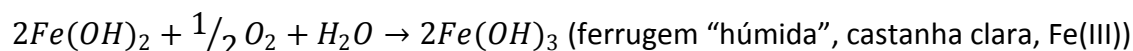
A formação de “ferrugem” em atmosfera húmida, de água doce ou salgada em contacto com o ar, pode ser explicada nas seguintes reacções químicas:



O que resulta na reacção combinada,



Que por sua vez resulta numa “ferrugem”,



E caso se desidrate, por acção de calor,



Existem outros compostos mais importantes na ferrugem, tal como os oxihidróxidos de ferro (FeOOH), que aqui não foram referidos, mas que se podem entender como um estado menos hidratado do Fe(OH)<sub>3</sub>. Em geral, estas ferrugens apresentam uma cor

castanha-alaranjada (com várias tonalidades), podendo existir sob ela uma camada menos oxidada de magnetite<sup>v</sup>.

As ligas ferrosas mais importantes são os aços e os ferros fundidos.

#### 1.2.2.1. Aços

São ligas metálicas cujo constituinte principal é o ferro, mas em que o carbono tem uma influência fundamental, mesmo para concentrações muito baixas, por exemplo 0,1-0,2 % de peso. A presença do carbono confere um grande aumento da resistência mecânica, facto conhecido pelos forjadores há mais de 2500 anos, uma vez que o ferro aquecido num fogo de carvão absorve facilmente carbono por difusão no estado sólido.

As dimensões atómicas do carbono e do azoto são muito mais pequenas que o ferro, o que torna possível a presença destes elementos no ferro- $\alpha$  e no ferro- $\gamma$ , em solução sólida intersticial. Pelo contrário, os elementos de liga metálica, como o manganês, o níquel e o crómio, têm átomos muito maiores, próximos do ferro, e consequentemente entram em solução sólida substitucional.

São muito utilizados por terem elevada resistência mecânica, ductibilidade, baixo custo, serem facilmente maquináveis e tratados termicamente (Honeycombe, 1982)<sup>vi</sup>.

Noutra perspectiva, têm uma fraca resistência a oxidação atmosférica (apesar da passivação), controlada por pintura, galvanização, deposição electroquímica de metais, entre outros métodos, cujas implicações no contacto com água serão avaliadas nesta dissertação.



Figura 14 - Tubos de aço

##### 1.2.2.1.1. Degradação dos aços

A principal causa da degradação de aços é dada pela corrosão, particularmente nos tubos (ver figura 14).

O aço submetido à presença de água, e na presença de oxigénio (o que acontece sempre nas águas destinadas ao consumo humano), sofre sempre processos de corrosão.

Esta pode ocorrer em várias das formas descritas, e será condicionada pelo estado das superfícies do aço e pelas soldaduras, onde se encontram os principais focos de início da corrosão.

A temperatura é um factor a ter em consideração, pois pode condicionar a velocidade a que se dá a corrosão. Se a água tem tendência a formar camadas protectoras, o aumento da temperatura favorece esta acção, logo dá-se uma redução da velocidade de corrosão. Pelo contrário, no caso de corrosão localizada, em particular de picadas, o aumento da temperatura aumenta o risco da corrosão.

A velocidade da água também condicionadora da formação desta camada protectora, e é conhecido que apenas sucede para velocidades superiores a  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  na presença de oxigénio, e inferiores a  $4 \text{ m.s}^{-1}$  na sua ausência (Maria Cravo, LNEC).

Os depósitos de produtos sólidos existentes na água, como os carbonatos de cálcio, as areias, os restos de soldaduras, as limalhas ou o óxido de ferro, assim como as bolhas de gás que se libertam por acção da temperatura ou de variações de pressão, impedem a formação da camada protectora, com consequências para o início da corrosão.



Figura 15 - Incrustações de óxido de ferro nas paredes de um reservatório de água

A degradação dos aços por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, armazenamento, transporte e distribuição (ver figura 15).

#### **1.2.2.2. Aços galvanizados**

Resultam fundamentalmente da galvanização por zinco das camadas superficiais dos elementos produzidos em aço, obtida pela imersão dos tubos de aço extrudido em banhos



de zinco fundido. Com particular importância neste estudo, os diferentes tubos produzidos e aplicados regularmente até finais do século XX (pouco utilizados nas construções novas, mas ainda existentes numa parte considerável das instalações domésticas de água canalizada), irão ser objecto de estudo prático.

Têm normalmente uma superfície interna rugosa, o que provoca uma deposição irregular de zinco, e do ponto de vista hidráulico, diminui a velocidade de passagem da água, obrigando à utilização de diâmetros maiores para obter o mesmo caudal.

Esta irregularidade existente nos tubos de aço para galvanizar, que provoca uma espessura de zinco depositado não uniforme, e em alguns casos de pequenas pontas de aço não cobertos, pode constituir focos de início de corrosão.

Se suceder uma deposição excessiva de zinco em conjunto com rugosidade, também pode dar-se a corrosão intergranular, especialmente para água fria. É reconhecida pela libertação na água de partículas que ainda contém zinco metálico e leva geralmente à formação de tubérculos.

#### 1.2.2.2.1. Degradação dos aços galvanizados

É em tudo idêntica à descrita para os aços normais.

Tem no entanto um fenómeno de corrosão típico, descrito pela forma bi-metalica, em que o zinco (muito electronegativo) pode entrar em oposição com algum metal nobre (muito electropositivo), e potenciar o fenómeno de corrosão, agravado quando existe uma elevada condutividade da água, que é dada pela quantidade de iões em solução, da sua constituição ou dos produtos de desinfecção adicionados.

Também tem uma influência significativa e irregularidade interior dos tubos, que provoca uma irregularidade na espessura da camada protectora de zinco, e por via de erosão (também provocada pelo movimento de partículas de dureza superior ao aço galvanizado), iniciam-se em alguns locais fenómenos de corrosão por picadas, seguidas de tubérculos.

A rotura dos tubos acontece normalmente por efeito da corrosão por picadas, o que permite que a reparação seja realizada sem entrada significativa de resíduos no sistema de abastecimento de água.

A degradação dos aços galvanizados por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

### 1.2.2.3. Ferros Fundidos

São uma família de ligas de ferro com grande diversidade de propriedades, e como o próprio nome indica, são indicados para produção através de fundição na forma pretendida, ao invés de maquinados no estado sólido.

Ao contrário dos aços, que contém normalmente menos de 2% de carbono, e algumas vezes menos de 1%, os ferros fundidos têm normalmente entre 2 e 3% de carbono e entre 1 e 3% de Silício. Possuem também outros elementos metálicos e não metálicos, para controlar as propriedades específicas.

Além da composição, outros aspectos importantes que afectam as suas propriedades são o processo de solidificação, a velocidade de solidificação, e os subsequentes tratamentos térmicos.

São pensados para terem elevada resistência ao desgaste, resistência à tracção, dureza e em alguns casos são fáceis de maquinar.

A sua grande vantagem competitiva resulta no entanto do seu baixo custo e versáteis propriedades.

São identificados quatro tipos de ferros fundidos (ver tabela 3), diferenciados pela distribuição do carbono nas suas microestruturas:

- Ferro branco
- Ferro cinzento
- Ferro maleável
- Ferro dúctil

**Tabela 3 - Composições típicas de ferros fundidos**

Elemento	Ferro branco %	Ferro cinzento %	Ferro maleável %	Ferro dúctil %
Carbono	1,8-3,6	2,5-4,0	2,00-2,60	3,0-4,0
Silício	0,5-1,9	1,0-3,0	1,10-1,60	1,8-2,8
Manganês	0,25-0,80	0,25-1,0	0,20-1,00	0,10-1,00
Enxofre	0,06-0,20	0,02-0,25	0,04-0,18	0,03 max.
Fósforo	0,06-0,18	0,05-1,0	0,18 max.	0,10 max.

Nos ferros fundidos brancos o carbono do ferro fundido permanece combinado com o ferro na forma de carboneto ou cementite, que é dura e frágil. Por esta razão, este



material sólido vai ter também uma considerável dureza, excelente resistência à compressão, boa durabilidade, mas apresenta alguma fragilidade.

Nos ferros fundidos cinzentos o carbono do ferro separa-se ou “grafitiza” durante a solidificação, e forma uns fragmentos de grafite. Estes materiais têm excelentes propriedades de dureza e são facilmente maquináveis.

Nos ferros fundidos maleáveis o carbono está na forma de nódulos de grafite dispostos irregularmente. Durante a têmpera, os núcleos de grafite aumentam da cementite dos ferros fundidos brancos para formar os nódulos.

Os ferros fundidos dúcteis têm o carbono livre em forma de esferas em vez de escamas. Por esta razão são normalmente chamados de ferros grafíticos esferoliticos nos Estados Unidos (Honeycombe, 1982). Este efeito é obtido pela adição em pequenas quantidades de magnésio no ferro em fusão, antes de solidificar. A composição química é idêntica à dos ferros fundidos cinzentos, mas com menos quantidades dos elementos menores, como o enxofre e o fósforo.

São muitas vezes usados em tubagens com revestimento interno em resina epóxida ou até com materiais cimentícios (ver figura 16).



Figura 16 - Tubo de ferro fundido revestido no interior com composto cimentício

#### 1.2.2.3.1. Degradação de ferros fundidos

Os fenómenos de corrosão são idênticos aos descritos para os aços normais.

Pode acontecer no entanto um fenómeno de corrosão selectiva, a grafitização, em que desaparecem os constituintes metálicos e subsiste a grafite.

Relativamente aos outros aços têm tendência para sofrer roturas menos localizadas, com a possibilidade de se efectuar em zonas extensas (rotura catastrófica), e por essa via permitir a entrada de resíduos no sistema durante a reparação.

A degradação dos ferros fundidos por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

Nas aplicações em tubos para contacto com a água, é importante considerar a resistência da ligação dos produtos poliméricos ou cerâmicos aplicados, a possibilidade de interacção na superfície de contacto (com migrações em ambos os sentidos), e também a possibilidade da camada protectora ser removida por erosão ou acção da água (que pode ser agressiva), ficando a superfície em contacto com a água, em locais específicos ou uniformemente.

#### *1.2.2.4. Aços inoxidáveis*

São ligas ferrosas em que a considerável percentagem de crómio (pelo menos 12%) lhes confere algumas propriedades muito interessantes, além da resistência elevada à oxidação, que lhes dá o nome. Este comportamento, de acordo com as teorias clássicas, dá-se pela passivação da superfície do ferro, através da formação de uma camada de óxido que protege o interior do material. Para promover a criação desta camada, o aço inoxidável deve ser colocado em contacto com agentes oxidantes.

A adição de níquel ao aço inoxidável aumenta a sua capacidade de resistir à corrosão em ambientes neutros ou levemente oxidantes, mas aumenta o seu custo. Em quantidades correctas a adição de níquel pode ainda aumentar a ductibilidade e plasticidade, através da possibilidade da estrutura FCC da austenite ser retida à temperatura ambiente.

A adição de molibdénio ao aço inoxidável, por sua vez, aumenta a resistência à corrosão na presença de iões de cloro, enquanto a adição de alumínio aumenta a resistência a alta temperatura.

São normalmente materiais com elevada resistência à tracção, quando comparados com os outros aços, o que permite diminuir espessuras e pesos para obter as mesmas características, factor de grande importância para construção de tubagens e canalizações (em especial os conhecidos por 304 e 316, austeníticos, com teores de crómio da ordem de 18%, níquel de 8% e 3% de molibdénio para o segundo).

Na produção de tubos, é possível por extrusão obter tubos com superfícies muito regulares, o que aumenta a velocidade de passagem da água (e permite diminuir o diâmetro do tubo para o mesmo caudal), diminui o efeito de erosão, aumentando assim a resistência a vários tipos de corrosão localizada.

#### 1.2.2.4.1. Degradação de aços inoxidáveis

Uma vez que passiváveis<sup>15</sup>, não sofrem corrosão uniforme.

Pode suceder corrosão por picadas se a sua constituição for heterogénea, e em alguns pontos a constituição não seja a suficiente para se dar a passivação.

As zonas soldadas, em que acontecem fenómenos de migração metálica ou tratamentos térmicos, podem constituir focos de corrosão (ver figura 17). Este tipo de corrosão é menos frequente com aços inoxidáveis com baixo teor de carbono, ou estabilizados com titânio, nióbio ou tântalo.

Colocados em contacto com outros metais, deve ser verificada a proximidade na serie galvânica, pois se forem de diferente potencial electroquímico, pode na mesma dar-se uma corrosão na zona próxima do contacto. Deve ainda ser obedecida a regra de pequeno ânodo para grande cátodo, pois mesmo com um material menos nobre em contacto, se este for passivado (por exemplo por pintura, cromagem, etc.), vai criar a possibilidade de o aço inox ser o mais afectado pela corrosão.



Figura 17 - Corrosão na soldadura de um tubo em aço inoxidável

A degradação dos aços inoxidáveis por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

#### 1.2.3. Metais não ferrosos

Como se depreende do nome, são aqueles metais cuja constituição não se baseia no ferro.

Em muitos casos a sua utilização para contacto com água é consequência da resistência à oxidação, superior à dos metais ferrosos. Esta não é no entanto uma garantia, e para muitos casos pode ter uma degradação mais lenta mas também mais perigosa, não só

---

<sup>15</sup> Ou seja, favorecem a passivação na superfície.

pela contaminação directa da água, mas também pelo efeito conjugado com outros tipos de materiais, metálicos ou não.

### *1.2.3.1. Ligas de Cobre*

Além da enorme capacidade de condutividade eléctrica, que está na génese da maioria das suas utilizações, também possui algumas outras características diferenciadoras, como a sua capacidade algicida e fungicida, seja sob a forma de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ou até em superfícies metálicas onde actua como bioestático<sup>16</sup>.

Caracterizam-se por boa resistência à corrosão atmosférica, devido à formação de camadas protectoras (patinas), muito apreciadas do ponto de vista estético.

São usados tubos de cobre electrolítico (ver figura 18), isto é, de elevado teor de cobre reduzido pelo fósforo. Os tubos são fornecidos no estado duro ou recozido, e podem ser facilmente curvados e ligados por compressão ou soldadura capilar (por ligas de estanho, prata, chumbo, etc.).



Figura 18 - Tubos de cobre

Sendo o cobre um metal quase nobre, a corrosão deste tipo de tubos é bastante rara.

Acontece no entanto a formação de uma camada protectora de óxido de cobre (conhecido por zebro, de cor esverdeada), que impede a corrosão interna.

Pode no entanto acontecer a corrosão por picadas, desde que estejam reunidas as condições necessárias (ver figura 19).

---

<sup>16</sup> Que altera a forma e a função das estruturas dos seres vivos.



Figura 19 - Corrosão por picadas em tubos de cobre

#### 1.2.3.1.1. Latão

O latão é uma liga baseada em cobre e zinco, ainda hoje bastante usada em acessórios de canalizações de água, em corpos de contadores e válvulas, em virtude da sua razoável maquinabilidade e boa resistência à corrosão.

O zinco influencia esta liga dando-lhe mais resistência mecânica e ductibilidade, baixando o ponto de fusão e diminuindo o custo.

Podemos considerar pelo menos 4 ligas ternárias de latões (ver figuras 20 e 21), para proporcionar a melhoria de algumas propriedades:

- Latão de alumínio, para aumentar a resistência à tracção e à corrosão, por exemplo em aplicações navais (22% Zn, 2% Al);
- Latão de chumbo, em que este é insolúvel no cobre, formando pequenas bolsas, e proporcionando um efeito lubrificante, útil para órgãos sujeitos a atrito;
- Latão de estanho, aumenta a resistência à tracção e à corrosão, além da rigidez. É conhecido o “admiral bronze” para condensadores (70% Cu, 28% Zn, 1% Sn, 0,75 % Pb);
- Latão de silício, aumenta a resistência à tracção e fluidez da fusão. É conhecido o bronze silício (85% Cu, 10% Zn, 5% Si), usado em bombas, válvulas e engrenagens.

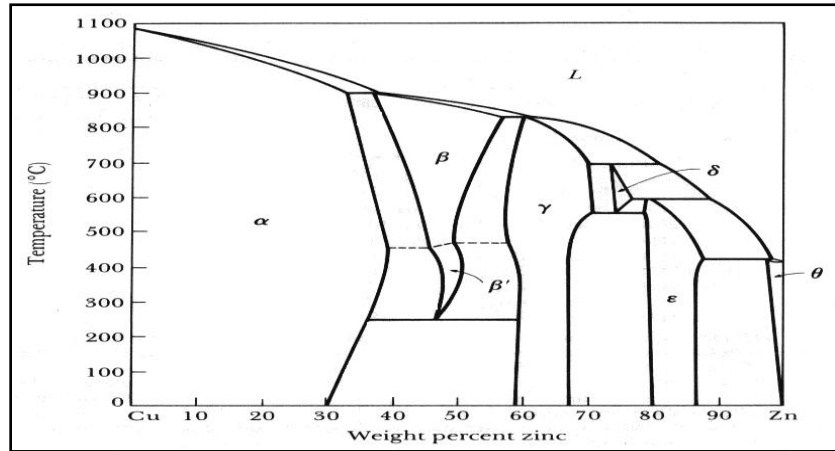


Figura 20 - Diagrama de fases do latão

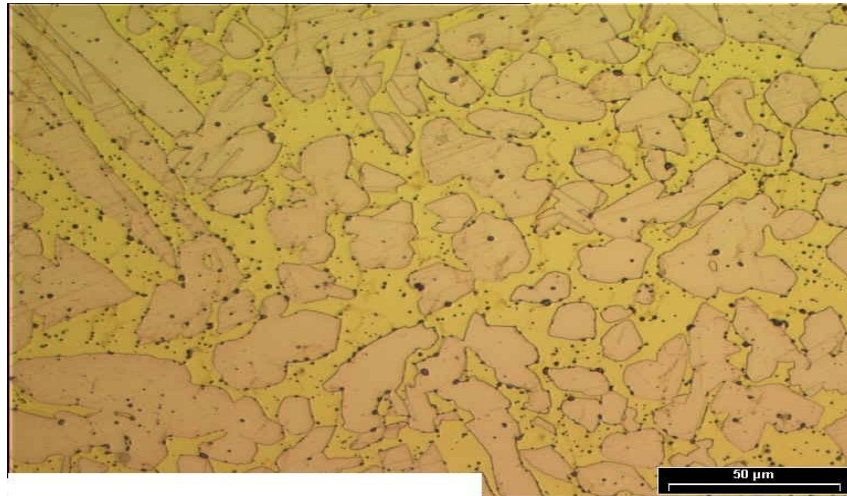


Figura 21 - Estrutura metalúrgica de latão [1] / [2] (Josef Klinger, TZW Karlsruhe, 2008)

#### 1.2.3.1.1.1. Degradação do latão

A degradação do latão é fundamentalmente provocada por corrosão, em quase tudo idêntico ao que sucede no cobre electrolítico.

Da sua constituição base faz também parte o zinco, que será avaliado no capítulo próprio.

Há no entanto a considerar um fenómeno de corrosão por lixiviação selectiva, em que apenas é afectado o zinco, denominado por dezincificação. Este processo, que também pode suceder noutras ligas contendo cobre e zinco, é caracterizado por uma remoção selectiva do zinco, por uma das três hipóteses seguintes (Darren e outros, 1996)<sup>vii</sup>:

- A mais consensual, diz que a dissolução simultânea do cobre e do zinco ocorre anodicamente, produzindo um electrólito com ambos, seguido da deposição do cobre.



- A menos habitual, é que o zinco é removido e deixa uns poros no seu lugar.
- A terceira defende o efeito combinado das duas hipóteses anteriores.

A degradação dos latões por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição (ver figura 22).

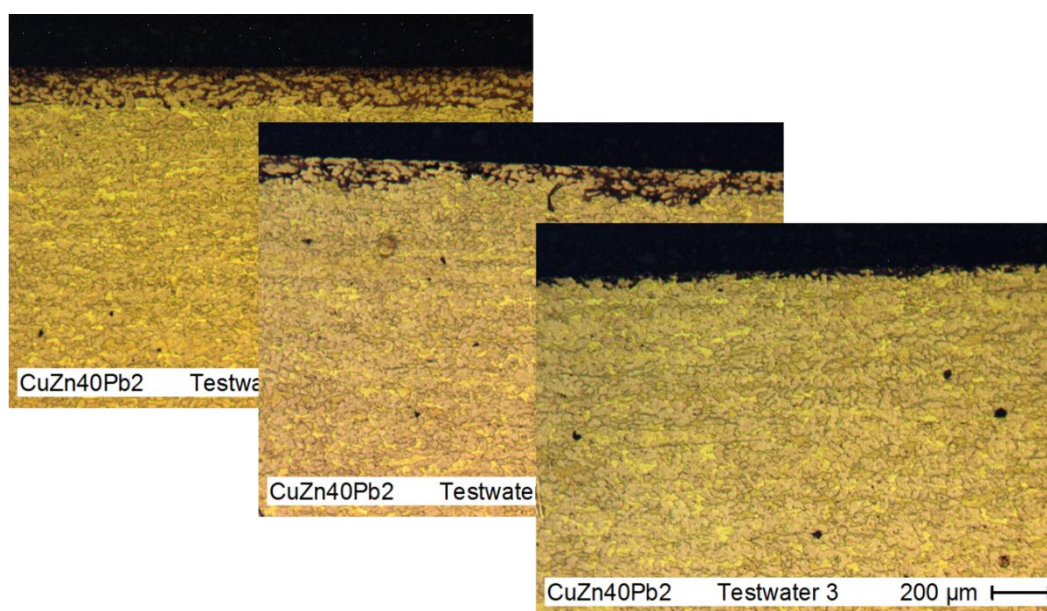


Figura 22 - Degradação de latão após 220 dias de contacto com água (Josef Klinger, TZW Karlsruhe, 2008)

#### 1.2.3.1.2. Bronze

O bronze vulgar é uma liga de cobre e estanho.

A adição do estanho permite aumentar o limite de elasticidade, a dureza, a ductibilidade (para valores de Sn <13%), interessante para se aplicar em torneiras, pequenas chumaceiras e decoração. Para valores de estanho >13% torna-se mais duro mas menos dúctil, e é interessante para casquilhos, juntas, chumaceiras, elementos de atrito elevado e instrumentos musicais (Sn >17%) (ver figuras 23 e 24).



Figura 23 - Acessórios de bronze

Devido ao custo elevado do estanho, foram também criadas ligas em que este elemento foi substituído por outros:

- Bronze de silício, em que até 4% de Si se obtém alta resistência e tenacidade, adequado a soldaduras e peças de fundição;
- Bronze de alumínio, empregue em engrenagens, órgãos de máquinas, arquitectura e decoração, com propriedades semelhantes ao Cu-Sn;
- Bronze de berílio, que é a única liga comum de cobre endurecível por precipitação, excelente resistência à tracção e à corrosão, usada em instrumentos cirúrgicos e dentários, molas e eléctrodos para soldadura por pontos;
- Cuproníquel, com boa resistência à corrosão, dúcteis e medianamente dura, usadas para permutadores de calor, tubagens, condensadores.

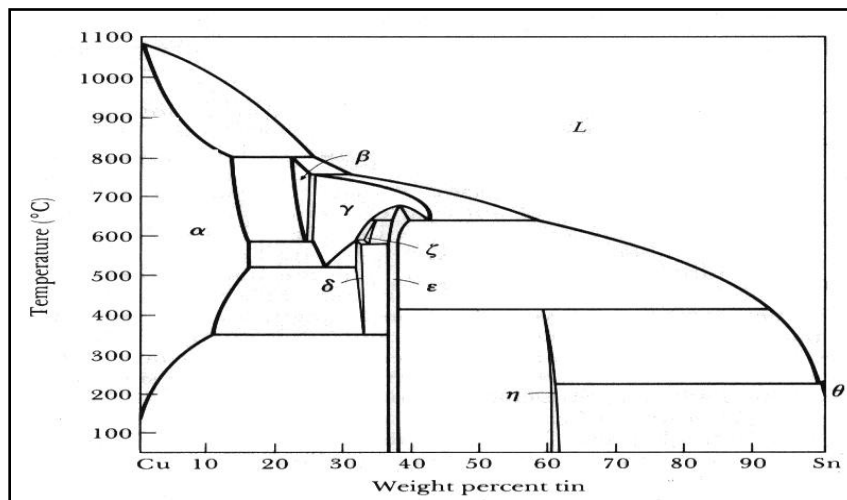


Figura 24 - Diagrama de fases do bronze

#### 1.2.5.1.2.1. Degradação do Bronze

A degradação dos bronzes é também similar ao que sucede nas restantes ligas com cobre, no que concerne à corrosão, no entanto tem algumas particularidades em função dos



outros elementos que a compoñham, e ainda da percentagem de estanho, como foi referido anteriormente.

A degradação dos bronzes por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

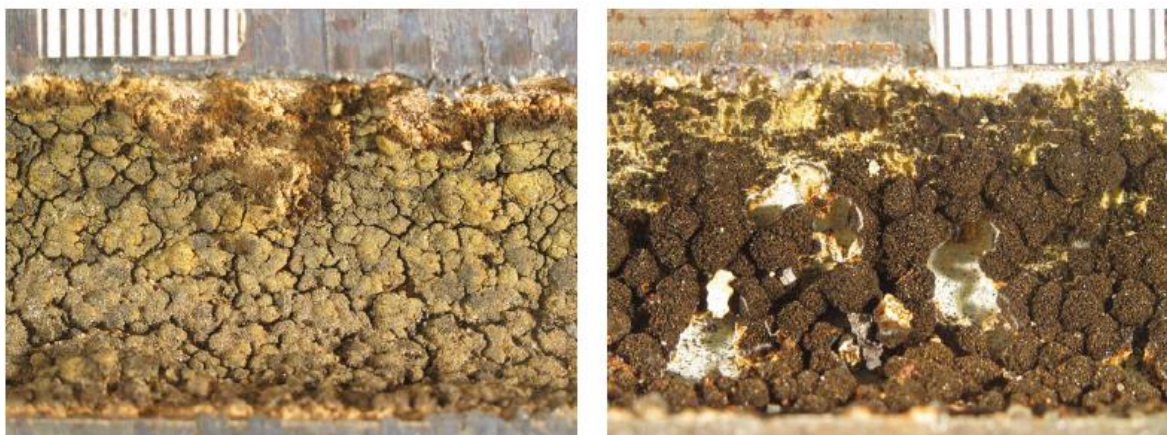
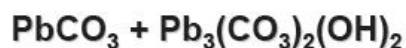
### ***1.2.3.2. Ligas de Chumbo***

Como material de contacto com água para consumo humano o chumbo foi muito utilizado no início do século 20, mas nos últimos 50 anos teve já uma utilização muito pontual.

#### ***1.2.3.2.1. Degradação de ligas de chumbo***

Em contacto com a água, a sua degradação está associada com o pH (particularmente o ácido), e também com o tipo e concentração de desinfectante residual.

Da sua corrosão formam-se óxidos, que se forem dissolvidos na água resultam num contaminante muito tóxico (ver figura 25).



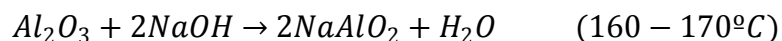
**Figura 25 - Exemplos de resíduos em canos de chumbo**

A degradação as ligas de chumbo por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

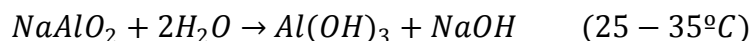
### ***1.2.3.3. Ligas de Alumínio***

A sua utilização está maioritariamente associada a acessórios de reservatórios, ou aos reservatórios em si. Na água destinada ao consumo humano o alumínio tem um perigo de contaminação de risco elevado, mas por acção dos produtos utilizados no tratamento da água, como o sulfato de alumínio.

Obtém-se pela electrólise do bauxite ( $Al_2O_3$ ), por uma técnica conhecida como processo de Bayer.



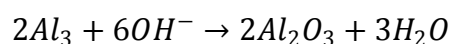
A que se segue a transformação



As ligas de alumínio são normalmente com manganês (série 3000), com magnésio (série 5000) e com magnésio e silício (série 6000). As primeiras são usadas em coberturas, com boa resistência à corrosão e à tracção, as segundas são especialmente indicadas para ambientes marítimos ou à água do mar, as terceiras são as indicadas para anodização (processo em que é promovida a corrosão controlada de alumínio por forma a aumentar a camada de óxidos naturais protectores) (ver figura 26).

As reacções envolvidas na anodização são:

1. Reacção electroquímica de formação de óxido de alumínio (alumina)



2. Reacção química de dissolução do óxido em meio ácido

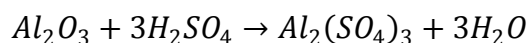


Figura 26 - Banho de anodização do alumínio

A lacagem é outro tratamento superficial aplicado em alumínio, e que se baseia na deposição de tintas em pó ou líquidas, depois de pré-tratado com anodização ou conversão química, para promover a aderência.

A utilização de pré-tratamentos em ligas de alumínio, prévia à pintura, lacagem ou outros tratamentos superficiais, é uma tecnologia essencial para muitos sectores industriais, como a indústria aeroespacial (Domingues e outros, 2001)<sup>viii</sup>. Contudo, estes pré-tratamentos usados, essenciais para garantir um tempo de vida longo, possuem na sua constituição compostos ambientalmente perigosos, como solventes e cromatos, alguns dos quais carcinogénicos<sup>17</sup>.

No que diz respeito à produção, os produtos de ligas de alumínio são efectuados por laminagem (chapas) ou extrusão (tubos e perfis) (A. Rocha e outros, 2004)<sup>ix</sup> (ver figura 27).

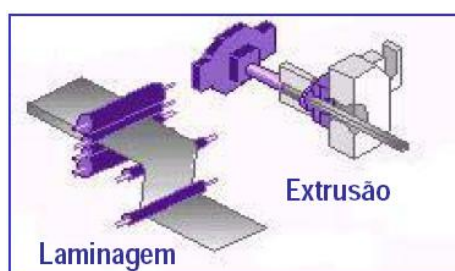


Figura 27 - Processos de produção de alumínio

#### 1.2.3.3.1. Degradação de ligas de alumínio

O alumínio anodizado é muito sensível em meios ácidos ( $\text{pH} < 4$ ) e básicos ( $\text{pH} > 8$ ), em que sofre corrosão generalizada.

O termolacado tem no entanto uma resistência superior à corrosão.

A degradação dos alumínios por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

#### 1.2.3.4. Ligas com Crómio

Além da presença nos aços inoxidáveis, já referida, estão também presentes nos tratamentos superficiais por deposição electroquímica, vulgarmente conhecidos por cromagem (estes constituem um problema de contaminação da água, mas por acção dos resíduos não tratados, despejados em meios sensíveis).

---

<sup>17</sup> Passíveis de provocar a formação de tumores malignos epiteliais ou glandulares, que tendem a invadirem tecidos circundantes, originando metástases (Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa).

Podemos encontrar em contacto com água torneiras, filtros e outros dispositivos cromados, mas apenas nos extremos dos sistemas de distribuição, o que reduz em muito o tempo de contacto. Por outro lado, pelo facto de estarem expostos ao ar, podem sofrer alterações que contaminem a água ao passar, antes de ser consumida.

As suas maiores aplicações são na produção de aço inoxidável, fitas magnéticas (hoje em desuso), coberturas de acessórios para automóveis, ferramentas, facas, pinturas de camuflagem e lasers. É responsável pela cor das esmeraldas e rubis.

#### 1.2.3.4.1. Degradação de ligas com crómio

Esta degradação poderá ocorrer por oxidação, apesar de só dever suceder com a ajuda de factores externos, como correntes parasitas, ou a existência de produtos oxidáveis em contacto com as superfícies dos materiais com crómio.

A degradação das ligas de crómio por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

#### 1.2.3.5. Ligas com Níquel

Nos materiais de contacto com água, têm uma utilização idêntica ao crómio usado para tratamentos superficiais electroquímicos, neste caso a niquelagem.

É conhecida a sua utilização desde 3500 AC, com registos em manuscritos chineses que o chamam de cobre-branco.

O níquel, as suas ligas e superligas têm grande resistência à corrosão, rigidez próxima do aço. Algumas ligas têm elevada tenacidade e resistência a temperaturas negativas, outras têm elevada resistência até aos 1200°C, mantendo resistência à corrosão.

As propriedades mecânicas mais elevadas são obtidas por solução sólida, endurecimento por dispersão de carbonetos e/ou por envelhecimento.

É usado principalmente em ligas metálicas, graças à sua elevada resistência à corrosão. Também tem grande aplicação em baterias, produção de moedas, indústria química e alimentar, nas coberturas de aços e tintas verdes.

São conhecidas algumas ligas com as designações: Monel, Inconel, Incoloy, Nimonic, Hastelloy, etc.

##### 1.2.3.5.1. Degradação de ligas com níquel

A degradação mais frequente será a oxidação, apesar de pouco habitual, e que pode ocorrer pela conjugação de factores, por picadas, sob depósitos, microbiana, ou galvânica.

A degradação das ligas de níquel por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

#### *1.2.3.6. Ligas com manganês*

O manganês é fundamental na produção de aços comuns (normalmente de 0,25 a 1,00%, para desoxidar e para se combinar com o enxofre, na forma globular MnS. Também é usado para aumentar a resistência à tracção combinada com a soldabilidade, mas aqui de 1,6 a 1,9%), e em algumas ligas de alumínio. Nos materiais de contacto com água, tem a importância das ligas em que está presente, mas com uma considerável capacidade de se “libertar” e contaminar a água.

Além dos fins já considerados, também tem grande aplicação em baterias, eixos, carris, cofres e cerâmicos.

Na forma química de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é usado pelo seu elevado poder oxidante, como desinfectante medicinal (actualmente não é habitual).

O dióxido de manganês tem aplicação registada com cerca de 17000 anos.

##### *1.2.3.6.1. Degradação de ligas com manganês*

Esta avaliação é efectuada nas ligas de aço em que estejam presentes, considerando a oxidação e a migração para a água em conjunto com os outros elementos.

A degradação das ligas com manganês por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

#### *1.2.3.7. Outras ligas*

São exemplos o uso de zinco, molibdénio, o titânio, o nióbio, o tântalo e o estanho.

O zinco sólido tem uma estrutura hexagonal centrada. Enquanto elemento químico tem o número atómico 30, o peso atómico 65,409 g/mol, ponto de fusão 419,53 °C, peso específico 7,14 g/cm<sup>3</sup>. Na natureza é encontrado em diversos minerais, como a “sphalerite” (ZnS), na “calamine” (ZnO), na “Franklinite” ( $((\text{Fe},\text{Mn},\text{Zn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4)$ ), na “smithsonite” ( $\text{ZnCO}_3$ ), na “willemite” ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), e na “zincite” (ZnO). Além das ligas metálicas, tem utilização conhecida em desodorizantes ( $\text{ZnCl}_2$ ), e nas loções de calamina, que são misturas de Zn-(hidroxi-)carbonatos e silicatos, para tratamento de pele. A corrosão ocorre a velocidades lentas, mas nunca é totalmente inibida. Para melhorar este comportamento pode ser pintado ou lacado.

O molibdénio é bastante usado para endurecer o aço, com aplicações no armamento, mas também é usado como lubrificante (bisulfito de molibdénio), para altas temperaturas.

O titânio tem aplicações diversas graças ser muito resistente à corrosão, pouco denso, resistente a temperaturas elevadas, e do ponto de vista humano é fisiologicamente inerte, razão pela qual é usado em implantes.

O nióbio é usado na produção de aços inoxidáveis.

O tântalo é usado para a produção de ligas de muito alto ponto de fusão.

O estanho sólido tem uma grande aplicação em soldadura, na produção de bronze, mas também em pastas de dentes em conjunto com o flúor ( $\text{SnF}_5$ ).

Em contacto com água não sofre corrosão, apenas pode suceder com ácidos, bases e sais ácidos. Actua como catalisador quando o oxigénio está em solução e ajuda a acelerar o ataque químico.

### 1.3. Materiais poliméricos

Esta família de materiais é constituída por compostos naturais ou sintéticos, formados por macromoléculas (moléculas muito grandes) resultantes da repetição de pequenas e simples unidades básicas, os monómeros, ligados covalentemente.

São obtidos por polimerização (como o polietileno, PE) (ver figura 28), policondensação (como a baquelite, ou resina fenólica, e a resina poliéster), poliadição (como o policloreto de vinilo, PVC) ou processos similares de moléculas com baixo peso molecular ou que derivem de modificações químicas de moléculas naturais (monómeros e outros precursores).

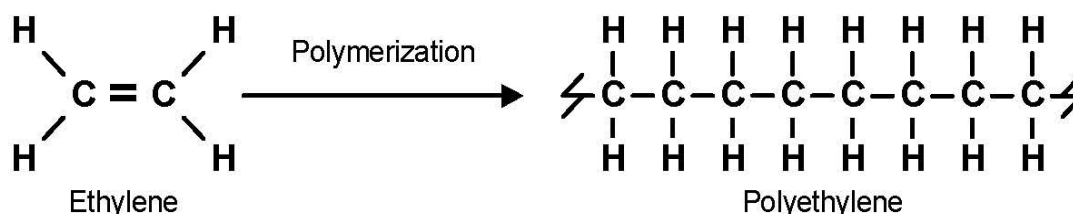


Figura 28 - Polimerização do polietileno

Podem ser classificados de diversas formas, relativamente:

- À sua ocorrência, naturais ou sintéticos. São exemplos dos primeiros a celulose, a borracha natural, o amido, as proteínas e os ácidos nucleicos, dos segundos o nylon, o PVC, o polimetacrilato (acrílico), o polietileno, etc.

- À sua estrutura, lineares e tridimensionais. Os primeiros possuem uma cadeia unidimensional, produzida por monómeros bifuncionais. De referir que mesmo que a cadeia apresente ramificações (não ligadas a uma outra cadeia próxima), ainda se considera linear. Este tipo dá origem a termoplásticos, que amaciam quando aquecidos e endurecem quando arrefecem, podendo ser moldados sucessivamente. Os segundo, como se depreende, têm uma rede tridimensional, e com monómeros trifuncionais ou tetrafuncionais. Esta rede expande-se em todas as direcções. Estes tipos de polímeros são geralmente termoestáveis e dão origem a termoendurecíveis, não podendo ser reaproveitados sem destruição;
- À natureza da sua cadeia, homogénea ou heterogénea. A primeira tem o esqueleto da cadeia apenas formado por átomos de carbono, enquanto a segunda pode ter outros tipos de átomos;
- Ao seu comportamento mecânico, elastómeros, plásticos e fibra. Os primeiros incluem as borrachas sintéticas e naturais, como o látex, um material mole e alterável no tempo (que sujeito a vulcanização, aquecendo-a com derivados de enxofre, permite a sua estabilização). Os plásticos são polímeros que se apresentam num estado sólido com diferentes graus de dureza, como o PVC e o PE. Em estados de polimerização mais baixa, servem para produzir tintas e vernizes. As fibras são caracterizadas por grande resistência à tracção, e são exemplos o nylon e o poliéster.
- À disposição espacial dos seus monómeros, tácticos e atácticos. Os primeiros são caracterizados por terem os monómeros ao longo da cadeia dispostos de forma organizada (e podem ser isotácticos se as unidades sucessivas puderem ser sobrepostas, ou sindiotácticos se puderem ficar com rotação ou translacção). Os atácticos são os que têm os monómeros dispostos desordenadamente, sendo por isso amorfos e pouco resistentes à tracção;
- À sua morfologia, amorfos e semi-cristalinos. Os primeiros são os que de todo não possuem capacidade de cristalização, existindo a total desordem. Os segundos são formados por regiões cristalinas (ordenadas, formando empacotamento regular) e outras amorfas, e têm como exemplo o polietileno tereftalato (PET)<sup>18</sup>;
- Ao tipo de reacção que lhe deu origem (ver paragrafo anterior).

---

<sup>18</sup> Termoplástico desenvolvido por dois químicos britânicos, Whinfield e Dickson, em 1941, formado pela reacção entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. Muito usado para produção de fibras de tecelagem e em embalagens de bebidas (fonte: Wikipédia)



**Tabela 4 - Cronologia dos primeiros polímeros sintéticos (apontamentos Prof. Bordado)**

Polímeros	Data de sintetização
Fenolformaldeído	1907
Silicone	1930
Acrílico	1932
Poliestireno	1933
Nylon	1935
Polietileno	1939
PVC	1940
ABS	1946
Teflon	1948
Policarbonato	1958
Polipropileno	1959
Poliacetal	1960
PPO	1964

A maioria dos polímeros sintéticos deriva de petróleo (ver tabela 4), um recurso mineral esgotável, mas é importante salientar que apenas cerca de 5% da sua extracção é usada na produção de polímeros, que compara com os restantes 95% de derivados de petróleo utilizados como fonte de energia.

Esta utilização baseada no petróleo, tem sido objecto de muitas considerações críticas, em que se misturam os efeitos da utilização dos combustíveis fósseis com a característica de não biodegradabilidade de muitos produtos poliméricos sintéticos.

É no entanto da maior relevância considerar que as características, e em especial os custos, de muitos materiais poliméricos, são de grande utilidade para inúmeras aplicações, onde irão certamente continuar a ter bons desempenhos.

Outra coisa será conciliar isso com a conservação da natureza e com a sustentabilidade da utilização deste recurso (ver figura 29).



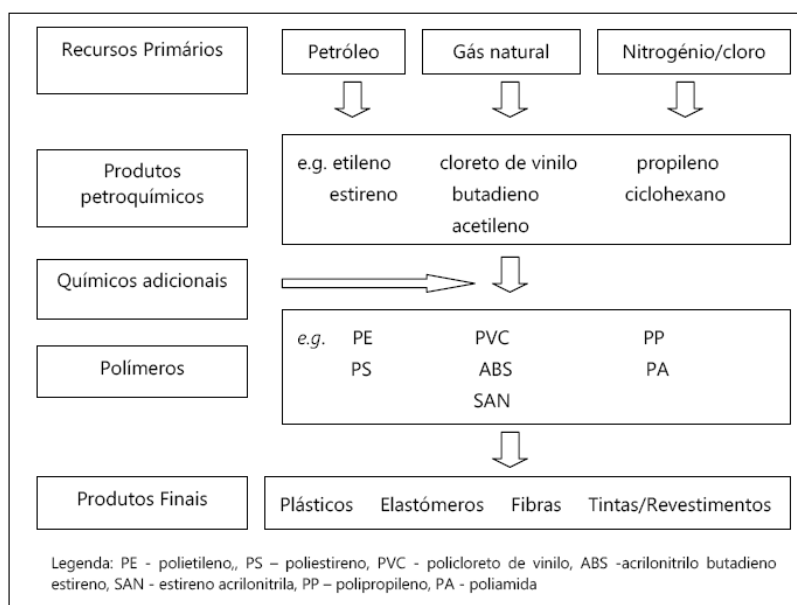


Figura 29 - Polímeros, dos recursos primários aos produtos finais (Azapagic e outros, 2003)

Contudo, uma das formas de minimizar o consumo de petróleo na produção de polímeros, além de contribuir para uma utilização ambientalmente sustentável dos materiais, é através da reciclagem de resíduos poliméricos, cujas consequências para a posterior degradação e contaminação da água em contacto importa verificar, já que alguns dos produtos da degradação podem ser resultado da deficiente polimerização com reciclados.

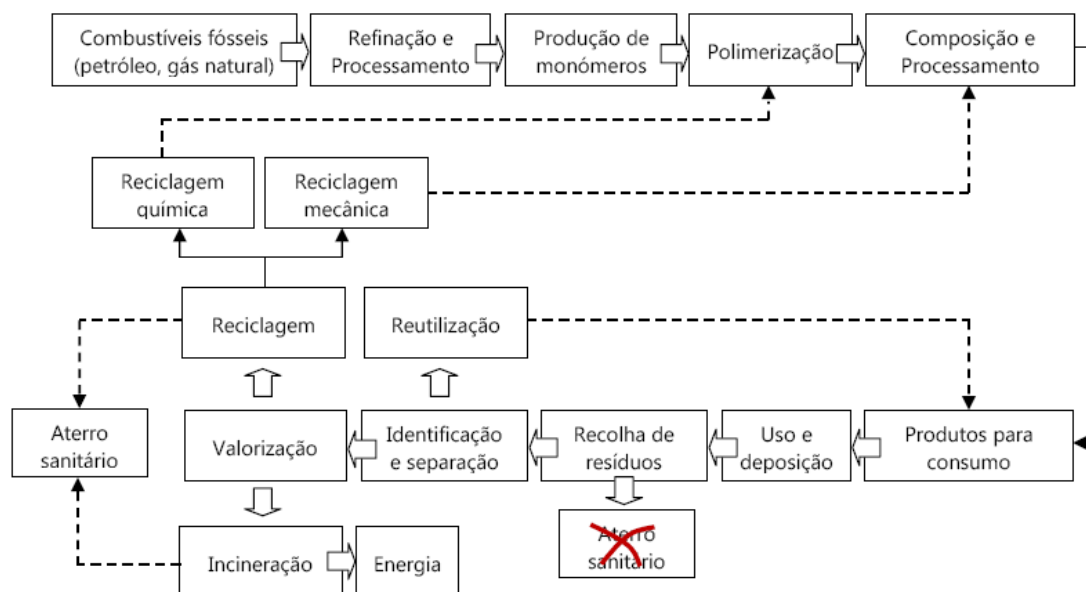


Figura 30 - Ciclo de vida dos polímeros (Letras, 2008)

Deste esquema (figura 30) entende-se que a reciclagem é um objectivo ambiental (a reutilização não tem expressão nos materiais de contacto com água), com exigências

legais ao ponto de serem exigidas quantidades de produto utilizado na produção de novos materiais. Este objectivo ambiental, como se verá adiante, será na perspectiva dos materiais de contacto com a água para consumo humano um problema, pela contaminação possível provocada pela degradação do material.

Na reciclagem mecânica ou física podem ser convertidos os resíduos poliméricos em produtos com características equivalentes aos produtos originais, produzidos a partir de polímeros virgens (reciclagem primária). Podem também ser convertidos resíduos poliméricos provenientes de RSU<sup>19</sup>, por um processo ou combinação de processos, em produtos com menores capacidades físicas e químicas que os obtidos a partir do polímero virgem (reciclagem secundária) (Achilias e outros, 2007)<sup>x</sup>.

A reciclagem mecânica pode ser realizada por diferentes processos, como a injeção, termoformagem ou moldagem por compressão. Dependendo da origem do resíduo plástico, pode incluir diferentes etapas como a triagem e separação dos tipos de plástico, moagem, lavagem, aglutinação, secagem, processamento por extrusão e transformação do plástico num produto acabado (Brognoli, 2006)<sup>xi</sup>.

### 1.3.1. Plásticos

Dividem-se normalmente em duas categorias: termoplásticos, que se fundem quando aquecidos; termoendurecíveis, que se destroem quando aquecidos.

#### 1.3.1.1. Plásticos termoplásticos

Este tipo de materiais é usado frequentemente no sector de águas, de consumo ou residuais, em tubagens e acessórios (ver figura 31).



Figura 31 - Tubos em poliéster e teflon

São exemplos o policloreto de vinilo (PVC, PVC-C, PVC-U, PVC-P), o polipropileno (PP, PP-R), o polietileno (PE 80, PE 100, PE Xa, PE Xb, PE Xc, PE RT), o polibutadieno (PB), o butadieno-estireno de acrilonitrilo (ABS), o poliacetal (POM). A polisulfona (PPSU –

<sup>19</sup> Resíduos sólidos urbanos.

polifenilsulfona) é usada em módulos de filtração por membranas. O teflon (PTFE – politetrafluoretileno) também é usado em alguns produtos (figura 32).

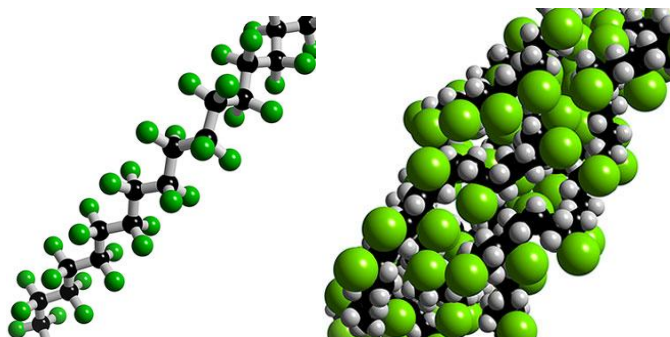


Figura 32 - Estruturas de teflon e PVC (Google images)

Tão relevantes como os produtos base que lhes dão nome, estes polímeros são formados por aditivos que lhes conferem algumas propriedades, que permitem melhorar as características, ou ainda reduzir o custo.

São exigidos a estes aditivos que sejam compatíveis (que permitam miscibilidade ou dispersibilidade) no polímero, que não interfiram no processo de transformação, e que não alterem significativamente as propriedades mecânicas do produto final.

Podemos ter então:

Aditivos de Processamento:

- Lubrificantes
- Plastificantes
  - Ftalatos (no PVC)
  - Adipatos (nos cabos eléctricos)
  - Poliméricos (para temperatura mais elevada)
- Aceleradores
- Iniciadores (“catalizadores”)
- Antioxidantes
- Agentes expansores
- Estabilizadores
  - Sequestradores de radicais (cetonas aromáticas, redutores)
  - Inibidores de degradação (estanato metálico, óxidos)
  - Filtros de radiação (derivados de benzofenona, benzotiazóis)

Aditivos de “Performance”

- Absorvedores de radiação U.V.
- Retardadores de chama (ignífugos), solúveis ou insolúveis
- Cargas com agente de ligação
- Reforços com agentes de ligação
- Antioxidantes
- Antiestáticos
- Modificadores de resistência ao impacto
- Biocidas
- Agentes tixotrópicos<sup>20</sup>
- Pigmentos

Estes aditivos, no entanto, constituem possíveis fontes de contaminação da água, para mais podendo ser de grande variedade, que importa controlar (por conhecimento da substância, por testes de migração, ou ainda por análise organolética da água colocada em contacto com o polímero durante um período definido, em condições também normalizadas).

As formas de ligação e libertação dos aditivos podem ser várias, em alguns casos mais frágeis que a cadeia do material polimérico base, e por essa razão podem migrar mais facilmente.

Não se pode descurar que o conhecimento dos aditivos é tão ou mais importante na caracterização dos materiais poliméricos, pois só a partir da composição total, é possível avaliar a perigosidade no contacto com a água para consumo humano.

#### *1.3.1.2. Plásticos termoendurecíveis*

Também conhecidos como polímeros reactivos, são menos utilizados que os termoplásticos no sector das águas, apesar da recente aplicação em condutas de grande dimensão de ferro dúctil, ou então nos revestimentos internos de reservatórios.

São plásticos que endurecem durante o processo de fabrico e moldagem a quente, e que solidificam formando um corpo sólido e estável, o que impede a sua posterior reutilização.

São exemplos o epóxido, a melamina e a ureia-formaldeida (MF e UF), as resinas poliéster e as resinas gliceroftálicas.

---

<sup>20</sup> Tixotropia, fenómeno apresentado por alguns líquidos, cuja viscosidade diminui quando são agitados. É um comportamento transiente, em que um material sujeito a uma tensão/taxa de corte constante, diminui a sua viscosidade com o tempo.

Alguns destes produtos são usados na produção dos compósitos de fibra de vidro, para depósitos e tubagens. Os epóxidos são utilizados na protecção superficial de metais e betões (figuras 3 e 34).



Figura 33 - Tubagens revestidas com epóxido (em baixo, tapadas nos topos)



Figura 34 - Reservatório de água revestido internamente com resina epóxida (foto SMAS Almada)

### 1.3.2. Elastómeros

Genericamente, podemos dizer que os elastómeros são macromoléculas, naturais ou sintéticas, que diferem dos termoplásticos e termoendurecíveis porque recuperam a forma, rápida e fortemente, a temperaturas entre 18°C e 29°C, se após uma deformação a força que a provoca for interrompida.

Têm como principais características pretendidas:

- Flexibilidade: módulo de Young e módulo de distorção da ordem de grandeza 0,1 a 10 Mpa;

- Deformabilidade: devem suportar deformações muito elevadas sem rotura (elevado valor de alongamento à rotura);
- Recuperação elástica: um provete deve ser capaz de recuperar quase totalmente a sua forma inicial depois de submetido a uma deformação relativamente elevada durante algum tempo.

São realizados por reticulação das cadeias poliméricas, para além do ponto de gel.

O intervalo de temperatura correspondente ao comportamento do elastómero varia entre um valor de referência, superior à transição vítrea, e a uma outra temperatura de referência acima da qual há degradação significativa.

- Reticulação suficientemente fraca: para que exista uma transição vítrea abaixo do intervalo de temperatura pretendido, ou tratar-se-á de um termoendurecível;
- Reticulação suficientemente forte: para que o material seja um sólido viscoelástico, isto é, que o módulo de equilíbrio seja diferente de zero, ou tratar-se-á de um líquido viscoelástico.

São usados em contacto com água maioritariamente com objectivos de selagem, em “*O-rings*”, juntas, conectores flexíveis, compensadores e uniões.

Alguns exemplos são a borracha de butadieno estireno (SBR), a borracha de nitrilo (NBR) e o monómero etileno-propileno dieno (EPDM).

Outros exemplos de elastómeros naturais são: borracha natural, isopreno, neopreno e poliuretano (PUR) (ver figura 35 e 36).



Figura 35 - Estrutura antes de aplicação de poliuretano (foto de Cristina Lopes, EPAL, 2008)





Figura 36 - Estrutura após aplicação de poliuretano (foto de Cristina Lopes, EPAL, 2008)

As moléculas de elastómeros são formadas por pelo menos 500 unidades estruturais, que podem ser cloradas e/ou bromadas.

Os elastómeros podem ser vulcanizados para um estado em que são virtualmente insolúveis em benzeno em ebulição, em etil-metil-cetona, ou numa mistura azeotrópica (líquidos que sofrem destilação a uma temperatura determinada) de etanol e tolueno, mas a influência desses fluidos podem causar inchamento dos elastómeros. Esta vulcanização, uma reticulação química irreversível, pode ser feita:

- Com enxofre: por ataque às ligações duplas/insaturadas
- Radicalar: por ataque a ligações saturadas, polisiloxanos, polialcanos, etc.
- Óxidos metálicos: elastómeros polares, policloroprenos, poli-epicloridrinas, polietileno clorossulfonado, etc.

A reticulação química pode ainda ser obtida por utilização de agentes reticulantes de funcionalidade superior a 2, ou por cargas activas.

Os elastómeros em condições de vulcanização não se rompem a temperaturas entre 18°C e 29°C, para deformações com o triplo da dimensão original. Encolhem num minuto para menos uma vez e meio a dimensão original se forem deformados para o dobro da dimensão original e mantidos nesse estado um minuto. Esta característica torna-os muito interessantes para aplicações em contacto com água, onde se pretende alguma capacidade de deformação sem rotura.

#### **1.3.2.1. Borrachas**

As borrachas consistem em elastómeros em que um ou mais substâncias auxiliares ou aditivos são acrescentados. Estes produtos “borrachosos” são obtidos através de misturas

de elastómeros e substâncias auxiliares por formação em rede a uma escala molecular, habitualmente a uma temperatura elevada, por sub-pressão ou não.

### 1.3.3. Fibras

Isoladamente não terão expressão como material para contacto com água para consumo humano, mas podem ser usadas na produção de materiais compósitos, e por essa via, se for degradado o outro componente, entrarão em contacto com a água.

### 1.3.4. Tintas

Apenas são de considerar as aplicadas em sistemas de armazenamento de água, e para essas, considerando a enorme diversidade, apenas se podem retirar conclusões após testes de migração em contacto (em particular nas questões relativas aos parâmetros organoléticos e orgânicos).

Por princípio, as tintas serão produtos de base polimérica, elaborados para aderirem de forma resistente às superfícies, e adaptadas às características destas.

É no entanto muito importante considerar os solventes usados na sua aplicação, e que podem ficar em excesso (sendo normalmente voláteis apenas se irão encontrar numa fase inicial, mas de perigosidade considerável).

### 1.3.5. Lubrificantes

No que concerne aos produtos usados para lubrificação, nos grupos de bombagem, na instalação de tubagens (execução de roscas) e em torneiras, que se mantêm em presença durante muito tempo (em alguns casos durante toda a vida económica do produto), não será de esperar que entrem em contacto com a água.

Existem, no entanto, alguns problemas, notados com particular relevância nas instalações novas de água quente, em que se notam cheiros e sabores na água, mas tal deve-se à presença indevida destes produtos, ou à falta de limpeza antes de colocação em serviço.

Existe depois um outro grupo de agentes lubrificantes usado para a montagem de vedantes de borracha em condutas de distribuição de diferentes tipos, como betão, ferro fundido, aço e vários tipos de polímeros termoplásticos e termoendurecíveis.

Nestes produtos não é fácil encontrar um ponto para considerar a migração, mas podemos considerar alguns factores que podem contribuir para um contacto efectivo:

- Quantidade de agente lubrificante usado por cada junta
- Método de aplicação
- Qualquer desaparecimento de solvente, por evaporação



- Qualquer desaparecimento do agente lubrificante no enxaguamento inicial, que pode resultar da fuga para o interior.
- Número de juntas por metro de conduta aplicada.

Por todas estas razões, a avaliação destes produtos deverá ser realizada por prevenção, para contacto com água, mas considerando o muito pouco provável contacto.

Em todo o caso é um exemplo claro de necessidade de formação e certificação dos técnicos que irão aplicar estes produtos, pois não é condição necessária que fiquem em contacto, para que se obtenha o mesmo desempenho.

### **1.3.6. Colas, adesivos e agentes de soldadura**

Estes produtos podem ser usados na ligação de elementos em polímeros termoplásticos ou termoendurecíveis, e preenchem regra geral o hiato entre a dimensão externa de um e a interna de outro.

Não é por isso de esperar que tenham pontos de contacto com a água, de modo a permitir a migração de qualquer substância.

Não devemos, no entanto, mais uma vez descurar os cuidados necessários na sua aplicação, pois o uso indevido pode permitir a sua introdução nas superfícies de contacto com a água, e por essa via vir a contaminá-la. Tal, no entanto, deve ser encarado como uma contaminação desnecessária, apenas possível por falta de procedimentos correctos de aplicação.

### **1.3.7. Impermeabilizantes**

Podemos considerar neste grupo de materiais duas famílias diferentes, que têm uma diferenciação dada pelo tipo de utilização.

Uma destas famílias é a das geo-membranas, usadas para protecção dos aquíferos subterrâneos, e cujo objectivo de aplicação é evitar que os leixados resultantes de resíduos depositos em aterros (tóxicos) possam contaminar os lençóis freáticos subterrâneos.

São normalmente produzidos em tecidos de malha fina, a partir de polietileno de alta densidade (HDPE), de polietileno de baixa densidade (LDPE), de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e de policloreto de vinilo macio (PVC-P).

A outra família é de um tipo de borracha selante que é aplicada em tubagens e diferentes tipos de sistemas de distribuição, como betão, ferro fundido, aço, polímeros termoplásticos ou termoendurecíveis.

### 1.3.8. Membranas filtrantes

Este tipo de membranas poliméricas (ver figura 37) é de importância crescente na indústria de tratamento e filtração de água, pela capacidade de remoção total ou selectiva dos componentes ou poluentes existentes na água.

Em função da porosidade das próprias membranas, e da pressão de trabalho, são distinguidas em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise (D), electrodialise (ED), permeação de gases (PG) e pervaporação (PV).

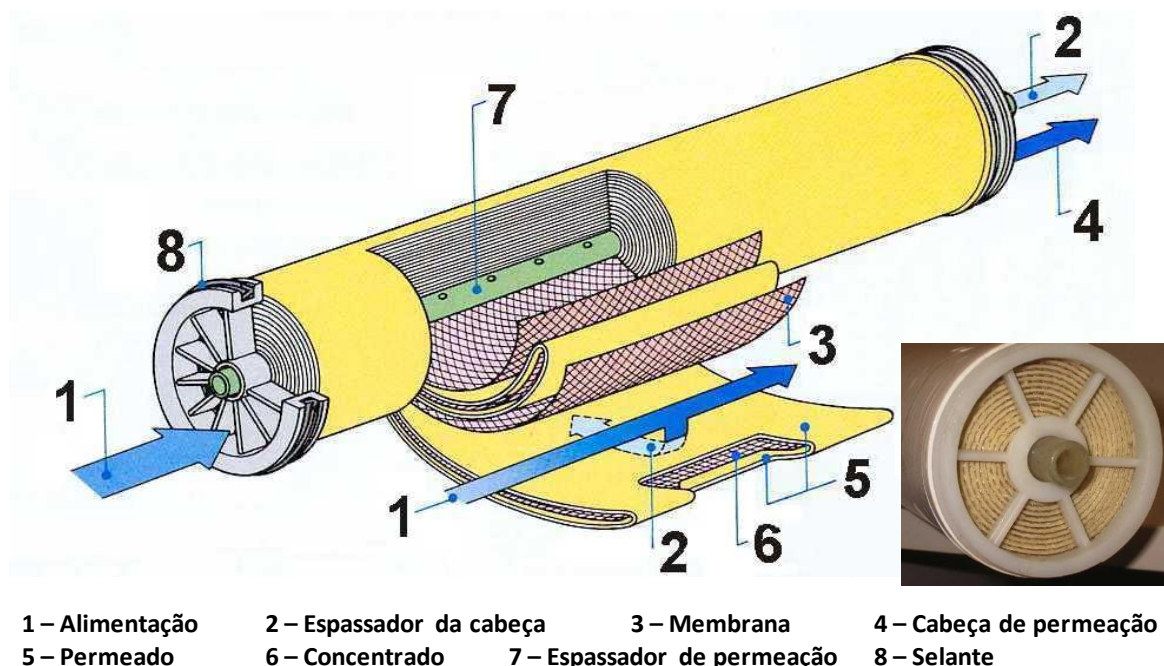


Figura 37 - Sistemas de filtração por membranas (Josef Klinger, TZW Karlsruhe)

Esta filtração pode ocorrer apenas por remoção física de partículas, como um vulgar filtro, ou por efeito químico combinado<sup>xii</sup> como a seguir se descreve, na tabela que relaciona os processos de filtração com as pressões (pressão na entrada ou depressão na saída), com os mecanismos de acção, com as dimensões e tipo de material retido e com exemplos de aplicação (ver tabela 5).

Tabela 5 - Características mais relevantes dos processos de separação por membranas (site Dep. Química, IST)

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE ACÇÃO	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
<b>Microfiltração (MF)</b>	Gradiente de pressão 0.1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0.1 – 10 µm	- Clarificação de vinho e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
<b>Ultrafiltração (UF)</b>	Gradiente de pressão	Exclusão	Colóides, macromoléculas	- Fraccionamento e concentração de

	0.5 – 5 bar		PM > 5000	proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
<b>Nanofiltração (NF)</b>	Gradiente de pressão 1.5 – 40 bar	Exclusão /Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
<b>Osmose Inversa (OI)</b>	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinização de águas - Concentração de sumos - Desmineralização da água
<b>Diálise (D)</b>	Gradiente de concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise-Rim artificial - Separação de sais
<b>Electrodiálise (ED)</b>	Gradiente de potencial eléctrico	Migração num campo eléctrico	Macromoléculas e compostos iónicos	- Concentração de soluções salinas
<b>Permeação de gases (PG)</b>	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade / Difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H <sub>2</sub> - Separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> - Fraccionamento do ar
<b>Pervaporação (PV)</b>	Gradiente de concentração	Solubilidade / Difusão	Líquidos menos permeáveis	- Desidratação de álcoois - Remoção compostos voláteis - Separação misturas azeotrópicas

Considerando que para a partir da nanofiltração (no sentido das porosidades mais pequenas) a água fica demasiado empobrecida, no que diz respeito aos constituintes normais de uma água natural, será necessário adicionar os componentes em falta (processo designado por afinação), o que pode ser feito através de uma mistura com uma água natural (“blend”), ou pela adição de elementos químicos puros (na realidade com algumas impurezas cuja quantidade pode constituir uma contaminação).

A filtração de partículas sólidas em suspensão pode ser de grande utilidade para evitar a entrada destas nas canalizações de água, e evitar a erosão das superfícies, diminuindo a incidência de corrosão pontual, ou de outros fenómenos localizados de degradação de materiais.

### 1.3.9. Degradação de materiais poliméricos

Esta degradação pode ocorrer por via térmica, mecânica, química (hidrolítico, radiação U.V., ataque químico), biológica ou por mecanismos de alta energia (pirólise e radiação).

A degradação térmica consiste de uma cisão homolítica (ou homólise<sup>21</sup>) da ligação entre monómeros ou nos próprios monómeros, resultando na destruição da organização molecular do polímero (ver figuras 38 e 39).

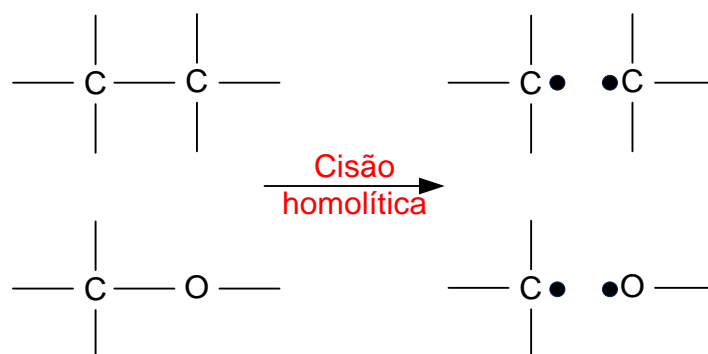


Figura 38 - Cisão homolítica de polímero

Pela via mecânica podem ser degradados os polímeros por tracção, impacto, torção, fluência ou outra acção mecânica que provoque um esforço superior à resistência do material. Isto pode ser realizado até dimensões de material muito reduzidas, mas não reverte o processo de formação do polímero.

Os processos químicos incidem sobre a coesão da estrutura polimérica, provocando rotura, hidrólise ou outras reacções químicas que degradem as ligações entre as moléculas ou entre os átomos.



Figura 39 - Cisão heterolítica

<sup>21</sup> É uma rotura da ligação química numa molécula polar, na presença de luz, calor ou pressão, em que cada átomo participante da ligação vai reter um electrão do par que constituía a união, formando-se radicais livres, instáveis e reactivos. Por oposição, existe também a possibilidade de **rotura heterolítica (ou heterólise)**, também em moléculas polares, na presença de catalisador ou solvente, em que uma das espécies formadas (electrófilo e nucleófilo) retém o par de electrões que formavam a ligação, resultando num anião enquanto a outra espécie fica um catião. Esta última forma ocorre com pouca quantidade de energia.

A despolimerização pode ocorrer mas é um processo que exige muita energia (pirólise<sup>22</sup> e radiação), e por essa razão não expectável de acontecer apenas por acção do contacto com água destinada ao consumo humano.

Acresce ainda que estes processos de alta energia, apesar de toda a investigação efectuada, ainda são bastante dispendiosos (Ana Marcelo, 2007)<sup>xiii</sup>, mesmo recorrendo a catalisadores.

Numa perspectiva mais prática, nos materiais em contacto com água para consumo humano, deve ser salientada uma particularidade das degradações em materiais poliméricos, particularmente em tubos, produzidos por extrusão. Regra geral, as roturas não provocadas acontecem com um direcção contígua ao próprio tubo, e por abertura de uma fenda (ver figura 40), o que permite efectuar a reparação sem entrada significativa de resíduos para o sistema de distribuição.



Figura 40 - Rotura de cano de PVC

Deve ainda ser considerado o envelhecimento dos polímeros por acção da luz solar (UV), que provoca um aumento da fragilidade do material, permitindo a rotura frágil e catastrófica. Isso só acontece no entanto se forem expostos ao sol (ver figura 41).

---

<sup>22</sup> Quebra das cadeias moleculares constituintes do polímero, por acção de calor e na ausência de oxigénio, de forma a convertê-lo na sua unidade repetitiva básica, o monómero.



Figura 41 - Pormenor de quebra de um tubo de PVC fragilizado pelo sol

Importa referir que o polímero reciclado tem que obedecer a um conjunto de critérios de qualidade, de acordo com a norma EN 10204-3.1 B. Estes critérios incluem o índice de fluidez, massa volúmica, estabilidade térmica, teor de negro de fumo, dispersão de negro de fumo, deformação longitudinal a quente, pressão hidrostática e deformação à rotura. Nada existe nesta norma que permita avaliar a migração de compostos para água, o que terá de ser feito a partir de ensaios específicos, analisando a água após um período de contacto, nos compostos que são susceptíveis de provocar contaminação perigosa.

#### 1.4. Cerâmicos e vidros

A maioria dos cerâmicos é cristalina, com excepção dos vidros. Não apenas as propriedades dos cerâmicos cristalinos dependem da forma dos arranjos dos átomos ou iões, mas o tipo e a natureza dos defeitos também depende da estrutura cristalina.

Um ponto importante a ter em mente, é que o termo “cerâmico” regra geral é referente a materiais processados em laboratório ou em fábricas, mas que também existem na natureza.

Em rigor, nas ciências de materiais os vidros são materiais não cristalinos e que podem ser produzidos por materiais cerâmicos, ou mesmo não cerâmicos, incluindo materiais metálicos. São um tipo de material que conjuga propriedades de metais, polímeros e cerâmicos.

Os vidros formam-se a partir de uma liga sobrearrefecida, metaestável, que cristalizará (e nesse caso deixará de ser um vidro) se as condições forem favoráveis. A desvitrificação<sup>23</sup> é influenciada por quatro factores: tempo, temperatura (quanto mais alta mais favorece a probabilidade), nucleação e estrutura interna.

---

<sup>23</sup> Cristalização de um vidro

Os cerâmicos são um tipo de material que se caracteriza normalmente por ser frágil, com elevado ponto de fusão, mau condutor eléctrico e térmico, e não magnético (com excepções). Esta realidade está no entanto em transformação, com os materiais resultantes de nova geração (cerâmicos tradicionais vs cerâmicos técnicos).

Os cerâmicos tradicionais são baseados em argila e sílica. Existe por vezes a tendência para relacionar estes cerâmicos com baixa tecnologia, contudo, técnicas avançadas de produção são muitas vezes aplicadas sobre estas matérias primas.

Os cerâmicos avançados, também referidos como especiais, técnicos, ou de engenharia. Caracterizam-se pelas superiores propriedades mecânicas, elevada resistência à corrosão/oxidação, e por extraordinárias propriedades eléctricas, ópticas ou magnéticas.

Enquanto os tradicionais são usados desde há cerca de 25000 anos, os cerâmicos técnicos resultam dos desenvolvimentos dos últimos 100 anos.

Relativamente à sua composição química, os cerâmicos são fundamentalmente:

- Óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ );
- Carbonetos ( $\text{SiC}$ );
- Nitretos ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ );
- Sulfuretos ( $\text{ZnS}$  e carbono).

Do ponto de vista molecular, não existem habitualmente ligações metálicas, mas sim ligações iónicas ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ), ou então covalentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ), ou ainda uma combinação destas (Carter, C. Barry, Norton. M. Grant; 2007)<sup>xiv</sup>.

Actualmente são pouco comuns os vidros ou os materiais cerâmicos tipo “tijolo” que estejam em contacto com a água para consumo humano, com a evidente excepção de todos os locais onde a água se armazene ou circule, na natureza.

#### **1.4.1. Materiais cimentícios**

Os materiais cimentícios são da maior importância em equipamentos destinados ao armazenamento de água, bruta, em tratamento e tratada.

##### **1.4.1.1. Degradação de materiais cimentícios**

Sendo certo que a corrosão do aço de reforço constitui uma das principais causas da degradação de estruturas de betão armado (Montemor e outros, 2006)<sup>xv</sup>, especialmente quando a estrutura está exposta a ambientes agressivos, também se devem considerar os constituintes e impurezas dos produtos cimentícios, que no processo de degradação possam migrar para a água em contacto.



Os agentes corrosivos mais importantes na corrosão das armaduras são o dióxido de carbono e os iões cloreto. Em ambientes marítimos, os iões cloreto provocam corrosão localizada do aço reduzindo a secção transversal dos varões. Por outro lado, a acumulação de produtos de corrosão na interface aço/betão gera tensões internas expansivas que criam fendas e conduzem à delaminação do recobrimento, que em casos extremos pode ser completamente destruído.

Nos reservatórios de água destinada ao consumo humano, poderá existir água bruta (antes de tratamento), com características agressivas ou incrustantes, e no primeiro caso, tenderá a “atacar” os materiais em contacto. Durante os processos de tratamento em estações de água, são efectuadas algumas operações unitárias com adição de reagentes, com potencial reactividade com as superfícies (apesar do tempo de contacto ser reduzido). Por último, depois de tratada (em estações de tratamento de água, onde se eliminam as substâncias indesejáveis e microrganismos patogénicos), a água para consumo humano é normalmente tratada com agentes desinfectantes, em particular o cloro, muito reactivos, que podem acelerar os processos de corrosão. Importa ainda considerar as etapas de limpeza e desinfecção dos reservatórios, em que são usados produtos desincrustantes (normalmente, têm na sua composição ácidos inorgânicos ou orgânicos, por exemplo fosfórico, clorídrico, cítrico, inibidores de corrosão e agentes tensioactivos e, para remoção de resíduos de ferro e manganês, é usado ácido ascórbico) e desinfectantes (os produtos de desinfecção usualmente disponíveis no mercado são à base de cloro ou seus derivados, de peróxido de hidrogénio e permanganato de potássio), que mesmo após a lavagem para a sua remoção, quantidades residuais infiltradas podem agravar o estado de preservação dos materiais cimentícios.

A degradação de materiais cimentícios ocorre normalmente por rotura catastrófica.

A degradação dos materiais cimentícios por via mecânica ou térmica ocorre a tensões e temperaturas que não se atingem no contacto com a água, nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição.

### 1.5. Compósitos

São os materiais de excelência da engenharia, processados para corresponderem a características específicas.

Derivam da ligação entre dois tipos de materiais, não miscíveis, quimicamente compatíveis, com propriedades mecânicas complementares, por exemplo cerâmico e polímero, metal e polímero, metal e cerâmico, em que se aproveitam as melhores características de cada um deles, e se reduzem as piores, tornando o material compósito resultante, em alguns casos, num material em que determinada característica física pode



ser superior a essa mesma em cada um dos constituintes (algo que não é possível de obter numa liga).

Os materiais que os compõem são:

**Matriz**, que confere a estrutura do material compósito, e que preenche os espaços vazios que ficam entre os restantes materiais (por exemplo: resina poliéster, resina epóxida, resina vinil Ester, resina furânica, resina fenólica, etc.).

**Reforços**, que realçam as propriedades mecânicas, electromagnéticas ou químicas do material compósito resultante (por exemplo: fibra de vidro, fibra de carbono, fibras de celulose, etc.).

De acordo com o tipo de material da matriz e reforço, podem ser dos tipos designados na figura seguinte.

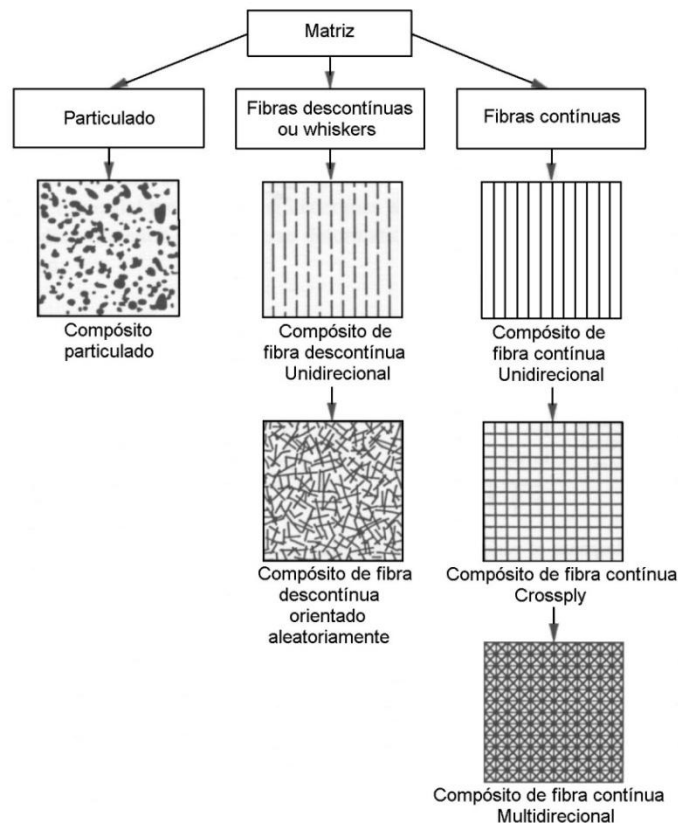


Figura 42 - Tipos de materiais compósitos

Um dos factores de excepção destes tipos de materiais são a possibilidade da existência de determinadas características não existentes ou de pequena expressão nos materiais matriz ou reforço, o que não sucede em ligas de metais ou outros compostos tradicionais.

Não é de agora a utilização deste tipo de materiais, mas para alguns casos foi durante muito tempo ignorado os possíveis desenvolvimentos com este conjunto de materiais.

As construções de barro, aplicado sobre uma matriz de ramos de plantas, são na verdade um material compósito. O mesmo pode ser considerado para as construções de argila com rochas no interior.

### 1.5.1. Betão

O termo betão aplica-se a um aglomerado artificial, onde os agregados quando misturados com cimento e água se transformam em massa sólida.

O material base já foi tratado anteriormente, no capítulo dedicado aos materiais cimentícios, naquele que é o seu principal componente passível de interesse no contacto com a água, na perspectiva da contaminação da mesma.

Sendo um material compósito, que conjuga os materiais cimentícios, metais (aço), rochas calcárias (cascalho) ou produtos sintéticos alternativos, tem propriedades físicas próprias, mas na interface com o exterior é habitualmente o produto cimentício que constitui a superfície. Quando isto não sucede, a estrutura é defeituosa ou já se encontra num estado de degradação avançado, sendo esse um outro problema.

#### 1.5.1.1. Degradação do betão

O betão é um dos mais versáteis e mais usados materiais de construção, tendo uma enorme durabilidade quando correctamente produzido (capacidade das estruturas ou materiais de cumprirem as funções para os quais foram projectados durante o seu tempo de serviço), desde que sujeitos a condições normais de exposição. Como prova disso temos inúmeras construções realizadas nos últimos 100 anos, onde foi utilizado o betão, e que ainda hoje estão em bom estado de funcionamento (J. Gomes, 2008)<sup>xvi</sup>.

As formas químicas mais importantes de degradação do betão são:

- Carbonatação, que consiste na reacção dos componentes do betão com o dióxido de carbono atmosférico, que em contacto com a humidade no betão forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), o que vai neutralizar a alcalinidade em que se encontra o betão.
- Reacções dos álcalis
- Ataques de cloretos, onde existe uma interacção prejudicial do ião cloreto
- Ataques de sulfatos
- Ataques de água, ácidos e sais

Os fluidos transportadores dos agentes agressivos (que podem ser a água, bruta ou desinfetada) passam para o interior pelos poros do betão. Esta permeabilidade é a causa dos ataques químicos, podendo resultar por três forças:

- Difusão, resulta da diferença de concentrações iónicas entre o fluido externo agressivo e o fluido interno dos poros do betão.
- Pressão hidrostática, provocada pela diferença de pressão entre os fluidos em superfícies opostas de um elemento estrutural.
- Força capilar, em que o líquido penetra nos poros devido a um mecanismo de capilaridade.

A penetração dos fluidos agressivos pode ser originada por uma combinação de séries de forças, que podem ser influenciadas pelos efeitos de gradientes de temperatura, gelo, cargas mecânicas, corrente eléctrica, entre outros.

A formação do ácido carbónico na carbonatação pode ocorrer em três fases (Gomes, José 2008). Na primeira o  $\text{CO}_2$  dissolvido difunde-se para o interior de betão, na segunda o  $\text{CO}_2$  reage com as moléculas de água (reação de hidrólise), e numa terceira fase o ácido carbónico resultante reage com os componentes alcalinos do betão. A carbonatação dá-se a partir do exterior para o interior, de forma lenta, pela exposição ao dióxido de carbono, e vai avançando com uma velocidade cada vez menor pela dificuldade do  $\text{CO}_2$  se difundir através da solução que preenche os poros.

Por si só a carbonatação não causa a corrupção do betão, mas pode causar retracção e originar a abertura de fendas, que irão facilitar a penetração da solução e logo do dióxido de carbono dissolvido nesta. Esta infiltração de  $\text{CO}_2$  conduz ao abaixamento do pH no betão. Relativamente à durabilidade, a importância da carbonatação está no sucesso de reduzir o pH da água no betão endurecido, a partir de valores de 12,6 a 13,5 para um valor inferior a 9,00 (Richardson, 1998)<sup>xvii</sup>. Quando todo o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) estiver carbonatado, o valor de pH é reduzido para 8,3 (Papadakis, 1992)<sup>xviii</sup>.

De acordo com o diagrama de Pourbaix Fe- $\text{H}_2\text{O}$ , o aço em meio alcalino do betão forma uma fina camada de óxido, conhecida como camada de protecção passiva, que o protegerá enquanto a solução existente no betão se mantiver a um pH alto. Caso aconteça o pH baixar devido ao efeito de carbonatação, a camada será dissolvida e a corrosão acelerada. Por esta razão, é muito importante conhecer qual a profundidade da carbonatação relativamente à profundidade da armadura.



Figura 43 - Corrosão do aço no interior do betão

A velocidade com que a carbonatação se desenvolve depende do teor de humidade da estrutura e da humidade relativa nas imediações da estrutura (Emmons, 1993)<sup>xix</sup>. Estes dois factores estão, regra geral, presentes em depósitos de água, mas é de salientar que a superfície submersa estará mais protegida que a emersa, sendo a zona mais crítica a zona do objecto que permanece húmida quando do abaixamento do nível da água, e que mantendo-se suficientemente molhada (permitindo a dissolução de  $\text{CO}_2$ ), fica mais exposta ao  $\text{CO}_2$  atmosférico, ao contrário das regiões imersas (ver tabela 6).

Tabela 6 - Relação entre HR e velocidade de carbonatação (Emmons, 1993)

Humidade relativa do ar (%)	Velocidade de carbonatação
$\leq 30$	Baixa
Entre 40 e 70	Elevada
$\geq 70$	Baixa

A presença de cloretos em conjunto com a carbonatação pode levar à corrosão das estruturas em betão armado. Os cloretos podem ter origem na própria água ou então nos produtos de desinfecção, e se relativamente ao betão simples apenas alteram o tempo de presa do cimento e a velocidade de endurecimento, já para o betão armado ou pré-esforçado podem actuar na despassivação das armaduras (os cloretos formam produtos mais solúveis e por isso menos passivos), o que fará com que estas aumentem significativamente de volume, rompendo o revestimento de betão, e incrementando ainda mais os processos de corrosão (Coutinho, 1999)<sup>xx</sup>.

Uma das formas hoje conhecida de degradação do betão está associada às reacções álcalis-inerte expansivas (Reis e outros, 1999)<sup>xxi</sup>. Os inertes são 70 a 80% da constituição em volume do betão, donde se depreende a sua importância na durabilidade do todo. Se

tiverem na sua composição alguns constituintes nocivos (matéria orgânica, cloretos, sulfuretos, argila, etc.), ou forem originados de rochas alteradas ou reactivas aos álcalis, podem ser fortemente condicionadores da durabilidade do betão (Reis e outros, 1977)<sup>xxii</sup>.

As reacções álcalis-inerte têm um carácter fortemente expansivo, causando tensões internas no betão, o que leva a uma fissuração do mesmo e até ao aparecimento de eflorescências<sup>24</sup> e transpirações à superfície do betão. Estas fissurações favorecem ainda a carbonatação, já descrita.

Podemos ter fundamentalmente três tipos de reacções álcalis-inerte.

- Álcalis-sílica, que prevalece em betões com inertes compostos por quartzitos, liditos e calcários com inclusão de sílex e calcedónia, e que se processa a velocidades relativamente elevadas.
- Álcalis-silicato, em betões com inertes compostos de rochas siliciosas, tais como argilites, filites e grauvaques, de expansão lenta e retardada.
- Álcalis-carbonato, na presença de carbonatos de cálcio e magnésio

Estes tipos de reacções são condicionadas pelos factores climáticos e litológicos, logo terão prevalências diversas em função da origem dos inertes usados para cada região.

Os ataques de sulfatos consistem na interacção química entre os compostos da pasta de cimento e os iões de sulfatos vindos do exterior ou dos próprios agregados que constituem a pasta de cimento. Este mecanismo causa expansões, fissuração, descamação do betão, amolecimento e desintegração (Gonçalves e outros, 1999)<sup>xxiii</sup>.

Estes mecanismos de degradação vão ainda favorecer a carbonatação, e podem atingir expansões que duplicam o volume do betão.

O aparecimento de sulfatos pode suceder por via dos constituintes argilosos, na forma de sulfatos de cálcio, magnésio, sódio e potássio.

Os ataques por água (pura, que é muito reactiva), ácido e sais não serão de grande importância para os materiais em contacto com água para consumo humano, com a excepção das operações de desincrustação e desinfecção dos reservatórios, mas com tempos de contacto muito reduzidos.

---

<sup>24</sup> A efluorescência é a propriedade de certos materiais de libertarem humidade no ambiente. Descreve também o depósito branco e poroso que se forma sobre uma superfície exposta, causado pela evaporação da água que transporta os sais solúveis do interior dos materiais para a superfície.

### 1.5.2. Compósito de fibra de vidro

A fibra de vidro resulta da ligação heterogénea entre uma matriz de uma resina poliéster (pode ser outra), e de uma manta ou tecido de filamentos de vidro que funcionam como reforço.

O material compósito formado tem alta resistência à tracção, à flexão e ao choque, e é um isolante eléctrico.

Pela sua forma de produção, que se baseia na deposição matriz de filamentos de vidro sobre os moldes, seguida do envolvimento pela resina, tem a vantagem de obter a resistência a tensões próprias de um vidro, em conjunto com a elevada plasticidade da resina. Daqui resulta que não sofre habitualmente roturas catastróficas (ver figura 44).



Figura 44 - Parede de um tubo multicamada em compósito de fibra de vidro

### 1.5.3. Fibrocimento

O fibrocimento resulta da ligação heterogénea entre uma matriz de um material cimentício (pode ser outra), e de filamentos de amianto que funcionam como reforço. É muito usado em tubagens de média e grande dimensão.

Ao contrário dos materiais poliméricos, tem nas tubagens de contacto com água a particularidade de sofrer normalmente roturas catastróficas (mesmo as não provocadas), e por essa via permitir a entrada de resíduos no sistema durante a reparação.



Figura 45 - Rotura de um tubo em fibrocimento

O amianto que está na matriz tem conhecidos efeitos patogénicos, por via respiratória (e por isso está proibida a fabricação e aplicação). Não apresenta no entanto perigosidade conhecida por ingestão. Por estas razões, terá de ser convenientemente manipulado (respeitando o uso de EPI<sup>25</sup> pelos técnicos envolvidos, para materiais antigos), mas não constitui risco considerável no contacto com a água destinada ao consumo humano.

## 2. Produtos contaminantes resultantes da degradação

É fundamental para esta dissertação considerar os produtos que resultam dos processos de degradação dos materiais em contacto com água para consumo humano.

Muitos dos produtos resultantes, sendo um problema grave na perspectiva dos materiais que se degradaram, não constituem um perigo para a água, na óptica dos consumidores que a bebem, que a utilizam na produção e confecção de alimentos (animais ou vegetais), na higiene ou recreio (piscinas, lagos, rios, etc.).

Alguns dos produtos que se podem obter resultam das operações de remoção de algumas migrações ocorridas durante a degradação dos materiais, e que se depositam nas paredes de reservatórios e tubagens. O processo de desincrustação (ver figura 46) para a remoção destes produtos, se não for devidamente acautelado poderá provocar a contaminação da água destinada ao consumo humano.

---

<sup>25</sup> Equipamentos de Protecção Individual.



Figura 46 - Desincrustação de óxido de ferro da parede de um reservatório

Mas na óptica dos consumidores da água, se os produtos resultantes da degradação dos materiais formaram um biofilme, uma camada sólida aderente ou uns precipitados que decantem, não irão em princípio constituir perigo, pois não se dissolvendo não chegam em princípio aos consumidores.

A degradação dos materiais ferrosos ocorre fundamentalmente por oxidação, o que pressupõe condições propícias, já descritas, e que são influenciadas pela velocidade de passagem da água, pelas características da água (concentração de oxigénio dissolvido, pH, alcalinidade, capacidade tampão, teores de cálcio, temperatura, bio-estabilidade e, matéria orgânica natural presente), e ainda por factores externos (como mistura de materiais, correntes parasitas, etc.)( K. Gruškeviča' 2008)<sup>xxiv</sup>.

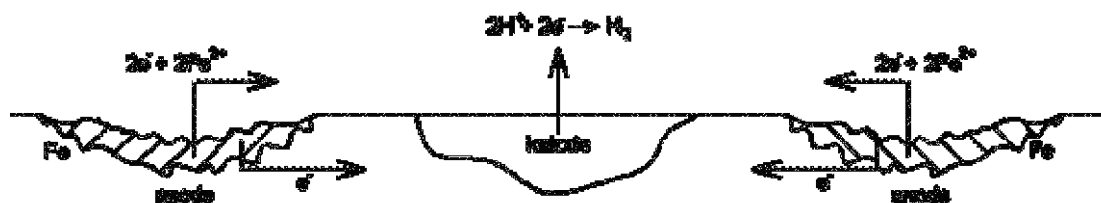
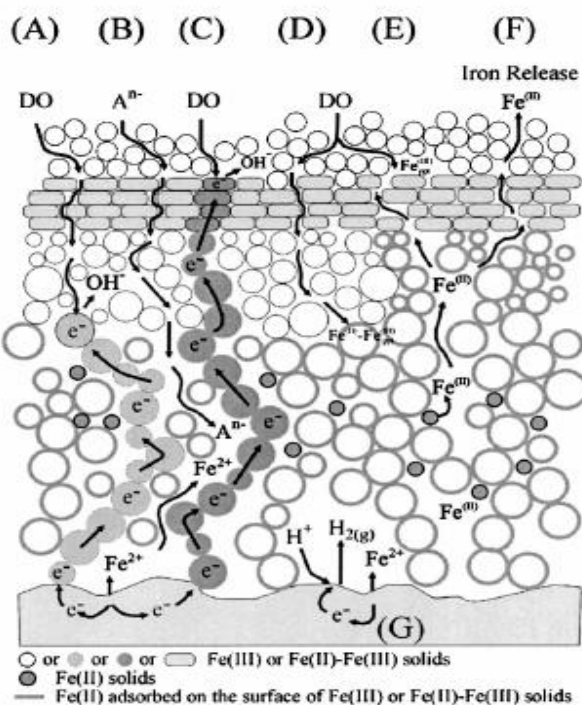


Figura 47 - Corrosão no substrato de ferro (K. Gruskevica, e outros)

Com a deposição de um biofilme, os efeitos observados de oxidação podem ser compreendidos pelos esquemas representados na figura anterior e na seguinte.





A existência de matéria orgânica natural no biofilme, constituída por produtos húmicos resultantes de decomposição (DO) e por fracções hidrofílicas não húmicas (A), vão criar condições favoráveis à corrosão, mais significativas no segundo caso.

© Paulo Jorge Nico Casimiro

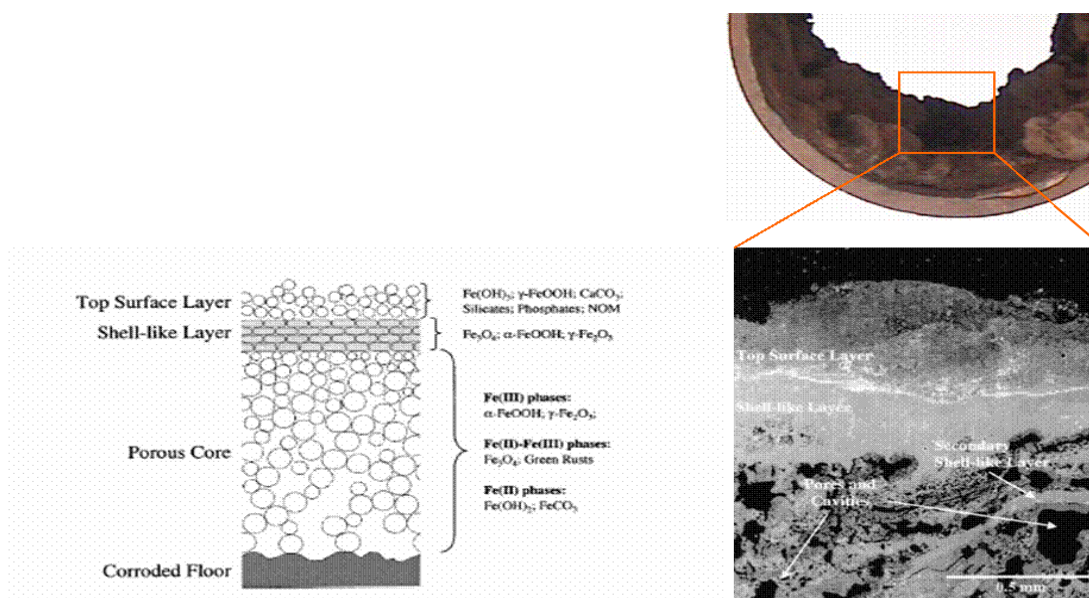


Figura 49 - Produtos formados na oxidação de canos em materiais ferrosos (K. Gruskevica, e outros)

A degradação das ligas de cobre tem como principal produto o óxido de cobre. Esta oxidação pode no entanto ser controlada através da subida do pH e do abaixamento do  $\text{CO}_2$  na água, por processos de amaciamento, decarbonização e desacidificação (Becker, 2008)<sup>xxv</sup>.

Também para as tubagens em cobre, a matéria orgânica natural ( $\text{NOM}^{26}$ ), particularmente a hidrofílica<sup>27</sup> não húmida tem uma influência considerável na oxidação (ver figuras 50 e 51).

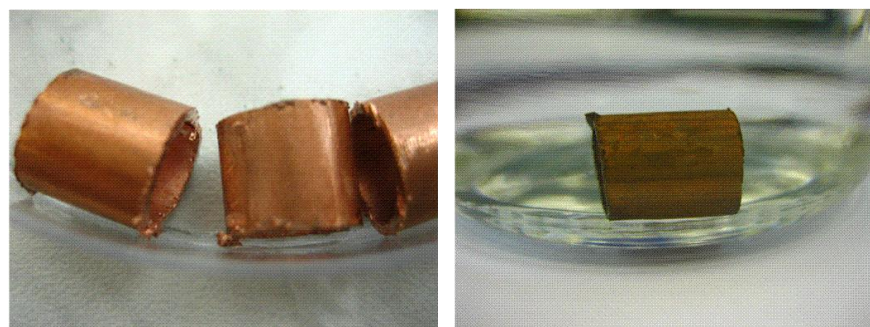


Figura 50 - Tubos de cobre antes e depois de oxidados (K. Gruskevica, e outros)

<sup>26</sup> Natural Organic Matter

<sup>27</sup> Que gosta, ou com acção absorvente da água (pode ser de outros líquidos) (dicionário Houaiss).

**B** Interactions on the surface of copper in the presence of NOM, showing adsorption of NOM on the surface and release of inorganic Cu(II), NOM-Cu complexes, and NOM-dispersed colloidal copper precipitates

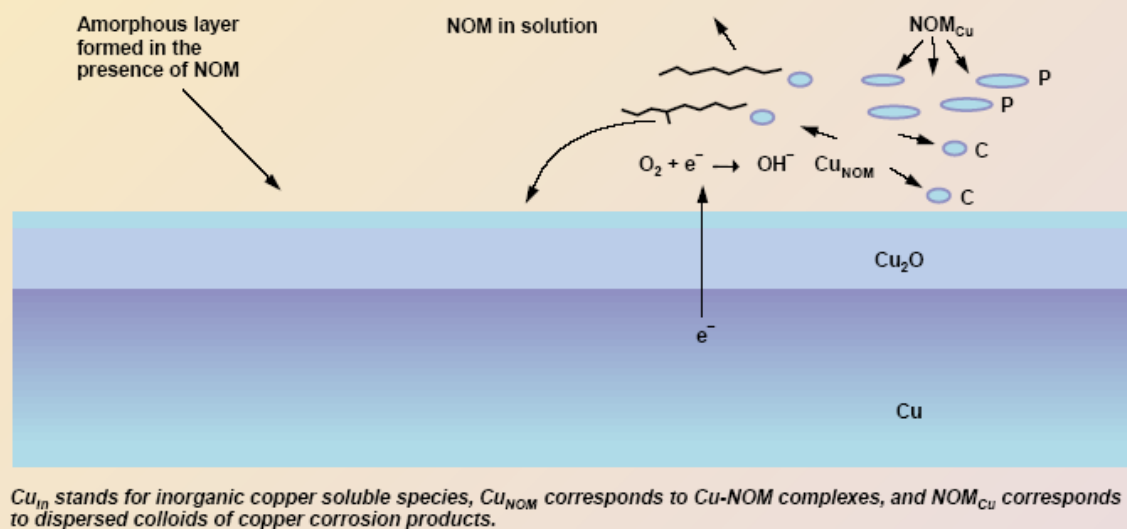


Figura 51 - Mecanismos de corrosão de tubos de cobre (K. Gruskevica, e outros)

### 3. Importância sanitária

Já anteriormente referido, a importância da degradação dos materiais em contacto com a água pode ser encarada pela “saúde” das estruturas, sejam elas barragens, reservatórios, tubagens ou até recipientes, que importa preservar, mas também na perspectiva do impacto que essa degradação, e consequente libertação de “contaminantes”, tem para a água que vai ser usada por pessoas, seja em ingestão directa (bebida ou usada na confecção de alimentos) ou indirecta (na produção de alimentos), ou até pelo contacto (em higiene).

Para melhor avaliar estas consequências, segue-se um breve resumo das implicações para a saúde humana da presença de vários elementos e compostos químicos, de acordo com o definido pelas informações da Organização Mundial de Saúde.

#### 3.1. Guidelines WHO<sup>28</sup>

A opção pela utilização das “guidelines” da OMS<sup>29</sup> deve-se à relevância e confiabilidade que toda a comunidade científica lhes atribui, servindo de guia para a elaboração das directivas comunitárias e leis nacionais, no domínio da saúde.

##### 3.1.1. Ferro

O ferro é o quarto elemento químico (segundo metal) mais abundante na crosta terrestre, com cerca de 5%. O elemento isolado é muito raro na natureza, e os iões  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  encontram-se combinados com compostos de oxigénio, enxofre, entre outros, formando óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfuretos. A forma mais comum é óxidos.

Em água destilada, concentrações acima de 40  $\mu\text{g/L}$  de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) são facilmente detectadas apenas pelo paladar. Em águas naturais mineralizadas, com um total de sólidos dissolvidos da ordem de 500  $\text{mg/L}$ , o sabor só é detectado acima de 120  $\mu\text{g/L}$  de ferro. Em águas subterrâneas, abaixo de 300  $\mu\text{g/L}$  de ferro não se consegue notar facilmente a sua presença, e é aceitável encontrar valores de 300-3000  $\mu\text{g/L}$  de ferro.

Em redes de abastecimento, os sais de ferro (II) são instáveis e precipitam na forma de hidróxido de ferro (III), com coloração acastanhada típica. Em águas subterrâneas anaeróbias pode existir ferro (II) em concentrações superiores a vários miligramas por litro sem alteração que se note de cor após bombagem<sup>30</sup>, mas esta pode desenvolver-se durante a permanência da mesma nas tubagens e reservatórios (com particular relevância

---

<sup>28</sup> World Health Organization

<sup>29</sup> Organização Mundial de Saúde, WHO

<sup>30</sup> A cor na água é definida pelos compostos em solução (dissolvidos), enquanto a turvação representa as matérias em suspensão

nas paredes). Acima de 300 µg/L de ferro ocorre o aparecimento de manchas em loiças de sanitários e em roupas após lavagem.

A existência de ferro também pode promover o crescimento indesejável de bactérias nos sistemas de distribuição, levando à deposição de uma camada viscosa no interior das condutas (biofilme).

Na água de abastecimento o ferro ocorre normalmente em consequência da sua utilização nos processos de tratamento, ou no transporte e distribuição, quando há presença de ferros fundidos, aços e galvanizados.

#### **3.1.1.1. Consequências do ferro nos humanos**

O ferro é um elemento essencial nos organismos vivos.

A maioria do ferro é absorvida pelo duodeno (parte do intestino delgado) e trato intestinal médio. Esta absorção depende da sua presença no organismo, e é por este regulada, pelo que quantidades excessivas não são normalmente assimiladas. A quantidade total no corpo humano é habitualmente de 50 e 34-42 mg/kg em homens e mulheres, respectivamente. A maior parte está presente na hemoglobina, mas também se encontra no baço, no fígado, nos ossos e nas fibras musculares.

Dada a sua necessidade, a OMS não recomenda valores limites para a sua presença na água, mas a legislação comunitária e nacional indicam o valor máximo de 200 µg/L de ferro, considerando também os efeitos adversos que concentrações superiores possam ter no sabor e coloração da água.

#### **3.1.2. Cobre**

O cobre é um metal de transição estável na forma metálica. Os compostos de cobre monovalente ( $\text{Cu}^+$ ) são pouco estáveis em água, excepto os que formam sais. O cobre bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ) forma complexos com ligandos orgânicos e inorgânicos da água, como ácidos húmicos e iões de amónia e cloreto, permanecendo em solução. Os compostos mais comuns são:

- Acetato de cobre (II) monohidratado  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
- Cloreto de cobre (II)  $[\text{CuCl}_2]$
- Nitrato de cobre (II) tetrahidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$
- Óxido de cobre (II)  $[\text{CuO}]$
- Sulfato de cobre (II) pentahidratado  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

O cobre dissolvido dá normalmente uma leve coloração azul, ou azul esverdeada, e um sabor desagradável à água. A concentração acima da qual o sabor é perceptível é de cerca de 2,4 a 2,6 mg/L de cobre. A coloração pode tingir porcelanas e tubagens.

A presença de cobre na água de consumo depende de variáveis tais como: pH, dureza, concentração aniónica e de oxigénio dissolvido, temperatura e características das tubagens. Tubagens de cobre podem conter vários miligramas de cobre por litro.

#### **3.1.2.1. Consequências do cobre nos humanos**

A absorção de cobre dá-se no tracto gastrointestinal, e é controlada por um processo homeostático<sup>31</sup> complexo, que aparentemente envolve transporte activo e passivo. A presença de cobre nos intestinos é susceptível de concorrer com outros metais de transição, particularmente o ferro e o zinco, inibindo a sua absorção. A presença de proteínas dietéticas e aminoácidos, de aniões complexos precipitados, de frutose, ácido ascórbico, ácido fólico e fibras também pode condicionar a absorção de cobre pelo tracto intestinal.

Excluindo os cabelos e as unhas, as maiores concentrações de cobre nos humanos em condições normais dá-se no fígado, cérebro, coração e rins, mas também se encontra em doses moderadas nos intestinos, pulmão e baço. O cobre é responsável pelo funcionamento normal de vários e importantes sistemas de enzimas.

Os sais solúveis de cobre são mais tóxicos que os compostos insolúveis.

Os limites propostos pela OMS são de 2 mg/L de cobre na água, e a legislação europeia e nacional impõe um valor limite idêntico.

#### **3.1.3. Chumbo**

O chumbo é o mais comum dos elementos pesados, sendo cerca de 13 mg/kg da crosta terrestre. Existem alguns isótopos estáveis na natureza, apresentados a seguir por ordem de abundância,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{204}\text{Pb}$ .

No contacto com água destinada ao consumo humano, tem alguma importância em acessórios, em soldaduras, e ainda em canalizações antigas, com alguma expressão em Portugal nas zonas velhas das cidades.

A sua presença na água resulta da dissolução a partir de origens naturais, mas muito mais da existência de canalizações em chumbo. As tubagens de PVC também contêm compostos de chumbo, que se podem libertar. A quantidade de chumbo dissolvido a

---

<sup>31</sup> Referente à homeostase (tendência do sistema a manter seu equilíbrio interno)

partir das canalizações depende de vários factores, incluindo a presença de cloro, oxigénio dissolvido, pH, temperatura, dureza da água e tempo de contacto.

### **3.1.3.1. Consequências do chumbo nos humanos**

Os adultos absorvem aproximadamente 10% do chumbo presente nos alimentos, mas as crianças pequenas absorvem 4-5 vezes mais. A absorção gastrointestinal de chumbo através da ingestão de terra ou poeiras pode chegar a 30%. Esta absorção é potenciada por uma baixa ingestão de ferro, cálcio e fósforo.

O principal veículo de transporte do chumbo desde o intestino para os vários tecidos humanos são os glóbulos vermelhos do sangue, onde se liga primeiro à hemoglobina e tem uma afinidade espacial com as cadeias beta, delta e em particular com as gamas (fetais). Seguindo a absorção, aparece no sangue, fígado, pulmão, baço, rins e medula óssea. Nos adultos cerca de 80-95% da sua presença ocorre na estrutura óssea, e nas crianças este valor é de 73%.

O chumbo inorgânico não é metabolizado pelo corpo humano, e é normalmente excretado pelas fezes.

Alguns estudos realizados em primatas demonstram que a exposição a chumbo resulta numa significativa deficiência cognitiva, falha de actividade, atenção, adaptabilidade, memória. Também se verificaram diminuições da capacidade reprodutora, pela atrofia testicular, para valores acima de 300 µg/L de chumbo.

Nos humanos o chumbo é considerado um veneno cumulativo, e as crianças menores de 6 anos, os fetos e as grávidas são as mais susceptíveis de sofrerem efeitos adversos. O sistema nervoso central pode ser particularmente afectado.

A OMS recomenda, para águas de consumo humano, um valor máximo de 10 µg/L de chumbo, e a legislação europeia e nacional estabelece um valor máximo de 25 µg/L de chumbo até 2013 e 10 µg/L de chumbo depois disso.

### **3.1.4. Alumínio**

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, com cerca de 8%. Ocorre naturalmente em silicatos, óxidos, hidróxidos e combinado com outros elementos, como o sódio e o flúor, e em complexos com matéria orgânica. Os compostos mais comuns são:

- Cloreto de alumínio [AlCl<sub>3</sub>]
- Hidróxido de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>]
- Óxido de alumínio [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



– Sulfato de alumínio  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$

Alguns sais de alumínio são utilizados como coagulante no tratamento de águas, o que potencia o seu aparecimento na água destinada ao consumo humano. Outras utilizações possuem pouca relevância.

A concentração em águas naturais varia com os factores geológicos.

#### **3.1.4.1. Consequências do alumínio nos humanos**

Em experiências realizadas em animais verificou-se que a absorção via gastrointestinal é inferior a 1%. Os factores que a influenciam são a solubilidade, pH e espécies químicas. Compostos orgânicos complexos, como os citratos, aumentam a absorção. Esta interacciona com os sistemas de transporte do cálcio e do ferro.

Uma vez absorvido, é distribuído pela maioria dos órgãos do corpo, mas apenas se acumula nos ossos. É normalmente eliminado pela urina.

Dados os seus reconhecidos interesses no tratamento da água, e por essa via ser responsável pela diminuição de outros perigos maiores, considera a OMS, a legislação europeia e nacional que o nível máximo recomendável seja de 200  $\mu\text{g/L}$  de alumínio.

#### **3.1.5. Crómio**

O crómio é profusamente distribuído pela crosta terrestre, e encontra-se nos estados de oxidação +2 até +6. Os solos e as rochas podem conter pequenas quantidades de crómio, quase sempre no estado trivalente.

Em sais é usado em indústrias de curtimento de peles, na produção de catalisadores, pigmentos e tintas, fungicidas, indústrias de cerâmicos e vidros, em fotografia, em ligas de crómio e em tratamentos superficiais (cromagem) de controlo de corrosão.

Na água para consumo humano é principalmente resultante da sua utilização na cromagem de acessórios.

##### **3.1.5.1. Consequências do crómio nos humanos**

A absorção pelos humanos pode ser superior a 10%, e depende da espécie: crómio (VI) é mais absorvido no tracto intestinal que o crómio (III). A absorção de crómio (VI) é minimizada pela sua redução intragástrica a crómio (III).

Uma vez absorvido, o destino do crómio depende do seu estado de oxidação. Crómio (VI) penetra nas membranas celulares e o crómio (III) não. Encontra-se nos glóbulos vermelhos e no plasma depois da absorção gastrointestinal do crómio (VI) mas exclusivamente no plasma quando é absorvido na forma de crómio (III). Uma vez transportado para a



membrana celular, o Cr (VI) é rapidamente reduzido a Cr (III), ligando-se subsequentemente a macromoléculas.

Estudos demonstram que nos animais se acumula maioritariamente no fígado, rins, baço e medula óssea, depois de administração oral ou umbilical, de diferentes compostos. Nos humanos a maior concentração ocorre nos nódulos linfáticos, pulmão, seguido de baço, fígado e rins, e nos tecidos o nível diminui com a idade. Normalmente o excedente é excretado pelas fezes e urina.

São conhecidos estudos que relacionam a presença de crómio com variações mutagénicas e efeitos cancerígenos do pulmão.

Em princípio, como os efeitos na saúde variam muito com o estado de oxidação, deveriam ser estabelecidos diferentes valores guia. Contudo, impedimentos de ordem técnica não o aconselham.

Assim, a OMS indica um valor máximo de  $50\mu\text{g/L}$  de crómio na água, que também é recomendado pela legislação europeia e nacional.

### 3.1.6. Níquel

O níquel é um metal ferromagnético, duro, e branco brilhante. Ocorre naturalmente em cinco formas isotópicas: 58 (67,8%), 60 (26,2%), 61 (1,2%), 62 (3,7%) e 64 (1,2%).

Normalmente tem dois electrões de valência, mas também podem existir os estados de oxidação +1, +3 e +4.

O níquel metálico não é afectado pela água, pode ser lentamente atacado por soluções diluídas de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, e é rapidamente atacado por soluções de ácido nítrico. Alguns sais de níquel, tais como acetatos, cloretos, nitratos e sulfatos, são solúveis em água, os carbonatos e hidróxidos são menos solúveis e os sulfitos, bissulfitos e óxidos são praticamente insolúveis na água. As ligas de níquel com mais de 13% de crómio têm um alto grau de protecção contra a corrosão, pela formação superficial de óxido de crómio.

A maior origem do níquel na água deriva do contacto com metais, de tubos e acessórios. Contudo, também existem fontes de níquel presentes na água subterrânea como consequência da dissolução de rochas com níquel na sua composição.

No caso de águas subterrâneas com teores muito elevados de níquel, podem-se realizar tratamentos com resinas de permuta iónica, para remover este excesso.

### 3.1.6.1. *Consequências do níquel nos humanos*

O mecanismo de absorção intestinal não é claro, mas sabe-se que os compostos de níquel solubilizados na água de consumo são melhor absorvidos que os dos alimentos.

O níquel é normalmente excretado, mas pode também ser eliminado pelo leite materno.

Como forma de garantir a não toxicidade, a OMS recomenda um valor máximo guia de 70 µg/L, enquanto as autoridades europeias e nacionais impõem um valor máximo de 20 µg/L, como forma de prevenir o efeito de acumulação, pois a migração do níquel das torneiras irá sair na primeira água a ser consumida, e a analisada não será normalmente essa (apesar das recomendações de colheitas de água para análise imporem que a primeira água deve ser recolhida para a determinação de chumbo, níquel, crómio e cobre)<sup>xxvi</sup>.

### 3.1.7. Manganês

O manganês é um dos mais abundantes elementos da crosta terrestre, normalmente ocorre em conjunto com o ferro. É um componente de mais de 100 minerais, mas não se encontra naturalmente na forma elementar. É um elemento essencial ao funcionamento normal de humanos e outros animais, requerido no funcionamento de muitas enzimas celulares, e na activação de outras. Pode existir em 11 estados de oxidação diferentes, mas os mais importantes do ponto de vista biológico e ambiental são os que contêm  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  ou  $Mn^{7+}$  (US EPA 1994).

Alguns dos compostos mais comuns de manganês estão a seguir indicados:

– Cloreto de manganês (II)	$MnCl_2$
– Óxido de manganês (II, III)	$Mn_3O_4$
– Dióxido de manganês	$MnO_2$
– Permanganato de potássio	$KMnO_4$
– Sulfato de manganês	$MnSO_4$

Em concentrações superiores a 1 mg/L, o ião manganês provoca um sabor desagradável na água, e provoca manchas nas roupas e sanitários. Quando os compostos de manganês (II) em solução oxidam, o manganês precipita, o que provoca problemas de incrustação. Mesmo em concentrações tão baixas como 20 µg/L o manganês pode formar camadas nas paredes de tubos, que surgirão depois na forma de partículas pretas.

Na água natural, superficial ou subterrânea, o manganês tem origem nas formações geológicas que entram em contacto com a água, especialmente devido à erosão das mesmas. Há no entanto algumas origens de contaminações de manganês por actividades humanas.

O manganês também ocorre naturalmente em muitos alimentos, folhas de vegetais, nozes, grãos, produtos animais e chás.

#### **3.1.7.1. Consequências do manganês nos humanos**

A absorção acontece ao longo do tracto intestinal, e é regulada por processos fisiológicos que mantêm a homeostase do manganês. A absorção pode ser mais elevada em animais jovens e crianças (Kean e outros, 1986)<sup>xxvii</sup>.

Esta absorção é influenciada por vários factores, como a dieta em fibras, ácidos oxálicos e ácidos fítics, que tendem a reduzir esta absorção.

O manganês está presente em todos os tecidos do corpo humano, mas os níveis mais elevados encontram-se no fígado, rins, pâncreas e supra-renais. Também se acumula preferencialmente em certas regiões do cérebro de crianças e animais jovens.

O excesso é quase inteiramente excretado pelas fezes e apenas uma pequena parte (0,1-2%) pela urina.

Apesar de ser fundamental para o metabolismo humano, o excesso de absorção pode ter efeitos adversos, como deficiências neurológicas, acompanhadas de sintomas fisiológicos.

A OMS recomenda um valor máximo guia de 400 µg/L para proteger a saúde humana, mas dados os efeitos no sabor, que podem levar as pessoas a não beber a água, o limite proposto, também adoptado pela legislação europeia e nacional é de 50 µg/L.

#### **3.1.8. Zinco**

O zinco ocorre em pequenas quantidades em quase todas as rochas vulcânicas. Os principais minérios são os sulfitos, como a esferolite (ZnS) e a wurzite (SZn<sub>4</sub>).

O zinco em concentrações acima de 5 mg/L provoca um sabor indesejável e adstringente da água, alguma opalescência, depósitos granulosos e desenvolvimento de filme gordurosos após a fervura. Contudo, estudos demonstram que 5% da população não consegue distinguir entre água sem zinco e outra contendo níveis de 4 mg/L.

Nas águas naturais normalmente tem concentrações inferiores a 10 µg/L, podendo chegar a 40 µg/L nas subterrâneas. No abastecimento de água estes valores podem aumentar devido à migração que ocorre a partir dos materiais em contacto.

#### **3.1.8.1. Consequências do zinco nos humanos**

A absorção por ingestão é influenciada por um grande número de factores, mas existem mecanismos de homeostase para o controlo gastrointestinal e de excreção do zinco.

As maiores concentrações são verificadas na próstata, nos ossos, nos músculos e no fígado.

O zinco é um elemento essencial aos organismos vivos. Estão identificadas cerca de 200 enzimas contendo zinco.

Estão verificados alguns efeitos nocivos da ingestão exagerada de zinco, como os vómitos, após consumo de valores superiores a 500 mg de sulfato de zinco. Algum envenenamento pode suceder ao beber produtos ácidos colocados em recipientes galvanizados, com aparecimento de febre, náuseas, vómitos, câibras estomacais e diarreia. O mesmo pode suceder em alimentos guardados ou confeccionados em recipientes contendo zinco na sua constituição.

A OMS recomenda por isso um valor nível máximo guia de 3 mg/L, enquanto as legislações europeia e nacional não impõem limites legais na água de consumo. Em Portugal, todavia, a legislação destinada à água para produção de água para consumo humano tem um valor máximo recomendável de 5 mg/L.

### **3.1.9. Molibdénio**

Este elemento é usado na produção de aços, contactos eléctricos, filamentos, ligas não metálicas e pigmentos. O bissulfito de molibdénio tem propriedades únicas como aditivo de lubrificantes. Alguns compostos são usados na agricultura como fertilizantes.

O molibdato de amónio transmite um sabor levemente adstringente à água, para concentrações acima de 10 mg/L.

#### **3.1.9.1. Consequências do molibdénio nos humanos**

A sua absorção gastrointestinal é influenciada pela forma química em que se apresenta e pela espécie animal. O molibdénio hexavalente é rapidamente absorvido depois de ingerido.

Depois de ingerido aparece rapidamente no sangue e na maioria dos órgãos. As maiores concentrações são encontradas no fígado, rins e ossos. O molibdénio passa a barreira da placenta. Aparentemente não é bioacumulado nos tecidos humanos.

Este elemento é considerado essencial a humanos e outros animais. Pode ter efeitos adversos em crianças com deficiências congénitas de molibdenoenzimas, ou em doentes com síndrome de Crohn.

A OMS recomenda então um nível máximo guia de 70 µg/L, enquanto a legislação europeia e nacional não o consideram sequer relevante.

### 3.1.10. Cloreto de vinilo

É um monómero conhecido na IUPAC pelo nome de cloroeteno, mas também por monocloroetileno, com a fórmula molecular  $C_2H_3Cl$ .

É um gás incolor à temperatura ambiente, inflamável, com um leve odor. Tem um ponto de ebulição de  $-13,4^{\circ}C$ , com uma densidade de 2,2 relativamente ao ar a  $20^{\circ}C$ .

Em concentrações elevadas tem um odor moderado adocicado.

Cerca de 95% da produção mundial de cloreto de vinilo é utilizada para produzir PVC (policloreto de vinilo) e como co-monómero com etenil etanoato [ $C_4H_6O_2$ ] (para produzir poliacetato de vinilo [ $CH_3COOCH=CH_2$ ]), ou com o 1,1-dicloroeteno [ $C_2H_2Cl_2$ ] (para produzir policloreto de vinilideno), usados em coberturas de tubos de aço e em embalagens para alimentos. Os restantes 5% são utilizados na produção de solventes clorados.

Por causa da sua alta volatilidade, o cloreto de vinilo é raramente encontrado na água superficial, apesar de terem sido detectados casos esporádicos em rios altamente contaminados em Osaka, Japão (Yamamoto e outros, 2001)<sup>xxviii</sup>, e em captações subterrâneas (Semprini e outros, 1995)<sup>xxix</sup> (Dieter e Kerndorff, 1993)<sup>xxx</sup>.

O PVC não plasticizado (uPVC) ou PVC rígido (com considerável expressão na Irlanda, reino Unido e Estados Unidos) é considerado um possível causador da migração do cloreto de vinilo para a água. Estudos científicos demonstraram esta migração, em tubagens de uPVC expostas à luz solar a  $45^{\circ}C$ , mas não a temperaturas inferiores a  $35^{\circ}C$  (Al-Malack e outros, 2000)<sup>xxxi</sup>. Estes estudos, basearam-se num tempo de contacto com a água de 30 dias.

Estudos de água para consumo acondicionada em garrafas de PVC detectaram cloreto de vinilo em concentrações de 0,06-0,18  $\mu g/L$ . A frequência e ocorrência de cloreto de vinilo neste tipo de águas é no entanto expectável de ser superior à de outras formas de tratamento, acondicionamento e transporte de água destinada ao consumo humano.

A outra fonte possível de contaminação reside em descargas de fábricas de materiais poliméricos, que usem este composto, e que podem contaminar as massas de água.

#### 3.1.10.1. Consequências do cloreto de vinilo nos humanos

O cloreto de vinilo é rapidamente absorvido por inalação ou exposição oral. Em animais e humanos a absorção por via respiratória é de aproximadamente 40% do exposto. Por via de ingestão, esta absorção sobe para 95%. A absorção pela pele do cloreto de vinilo gasoso é negligenciável.

Depois de absorvido, o cloreto de vinilo encontra-se em maiores concentrações no fígado, rins e baço. A transferência pela placenta foi verificada em ratos.

O cloreto de vinilo gasoso é um agente narcótico, com perda de consciência acima de 26 g/m<sup>3</sup>.

É mutagénico<sup>32</sup> e clastogénico<sup>33</sup> nos humanos. Foram encontrados casos de aberrações cromossômáticas, formações micronucleares, entre outras enfermidades em trabalhadores expostos a níveis altos de cloreto de vinilo.

Existem alguns estudos epidemiológicos que relacionam a exposição com o aparecimento de vários tipos de tumores.

Por estas razões, a OMS, assim como a legislação europeia e nacional estabeleceram o limite de concentração de cloreto de vinilo na água de 0,5 µg/L.

---

<sup>32</sup> Agente físico, químico ou biológico, capaz de provocar mutação.

<sup>33</sup> Agente capaz de provocar quebra.

## 4. Enquadramento Legal e Normativo

### 4.1. Legislação europeia e nacional

#### 4.1.1. Directivas, Regulamentos e Decisões

- Directiva 98/83/EC, do Conselho da União Europeia, de 3 de Novembro de 1998, relativa ao controlo da qualidade da água de consumo humano.
- Directiva 89/106/EEC, do Conselho da União Europeia, de 21 de Dezembro de 1998, relativa a produtos de construção.
- Decisão 2002/359/EC, da Comissão Europeia, de 30 de Maio de 2002, relativa a procedimentos para atestar a conformidade dos produtos de construção em contacto com água.
- Directiva 98/8/CE, do Conselho da União Europeia, de 16 de Fevereiro de 1998, relativa a biocidas. Esta directiva está em processo de revisão, e foi também avaliada a proposta de 16 de Junho de 2009, entregue pela Comissão Europeia à EUREAU.
- Regulamento 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Dezembro, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH).
- Decisão 768/2008/CE, do Parlamento e Conselho, de 9 de Julho, sobre quadro comum de comercialização de produtos.
- Regulamento 764/2008 do Parlamento e Conselho, de 9 de Julho, sobre procedimentos para aplicação de regras técnicas em produtos.
- Regulamento 765/2008 do Parlamento e Conselho, de 9 de Julho, sobre requisitos de acreditação e fiscalização do mercado de produtos.
- Directiva Quadro 2006/12/CE, do Parlamento e do Conselho, de 5 de Abril, relativa a resíduos.

#### 4.1.2. Decretos-Lei

- Decreto-Lei 243/2001, de 5 de Setembro, relativo ao Controlo da Qualidade da Água de Consumo Humano, e que transpõe a Directiva 98/83/CE.
- Decreto-Lei 306/2007, de 27 de Agosto, relativo ao Controlo da Qualidade da Água de Consumo Humano, e que transpõe a Directiva 98/83/CE, que revoga o DL 306/2007.
- Decreto-Lei 236/1998, de 1 de Agosto, relativo ao Controlo da Qualidade da Água bruta destinada à produção de água para Consumo Humano
- Decreto-Lei 121/2002, de 3 de Maio, relativo a biocidas.

- Decreto-Lei 332/2007, de 9 de Outubro, relativo a biocidas
- Decreto-Lei 138/2008, de 21 de Julho, relativo a biocidas
- Decreto-Lei 116/2009, de 18 de Julho, relativo a biocidas
- Decreto-Lei 4/2003, de 10 de Janeiro, relativo aos materiais e objectos de matérias plásticas destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios.

## 4.2. Boas práticas reconhecidas

### 4.2.1. Normas

- NP EN 12873-1:2008 – Materiais não cimentícios e não metálicos (orgânicos) – fábrica
- NP EN 12873-2:2008 – Materiais não cimentícios e não metálicos (orgânicos) – aplicados no local
- EN 12873-3:2006 – Resinas de adsorção e troca iónica
- EN 12873-4:2006 – Membranas
- EN 14944-3:2007 – Influência devido à migração em materiais cimentícios
- EN 15664-1:2008 – Materiais metálicos
- NP EN 1420-1:2004 – Cheiro e sabor – materiais orgânicos (tubagens e acessórios)
- NP EN 13052-1:2006 – Cor e turvação – materiais orgânicos (tubagens e acessórios)
- EN 14395-1:2004: Aspectos organoléticos – materiais inorgânicos (reservatórios)
- EN 14944-1:2006 – Aspectos organoléticos – materiais cimentícios na fábrica (tubagens), influencia nos parâmetros organoléticos.
- EN 14944-3:2007 - Aspectos organoléticos – materiais cimentícios aplicados no local, migração de substâncias desde a fábrica.
- NP EN 12902:2008 – Produtos químicos utilizados no tratamento da água destinada a consumo humano. Materiais inorgânicos de filtração e suporte – métodos de ensaio – substâncias tóxicas extraíveis pela água.
- EN 1622:2006 – Avaliação Organolética
- NP EN 14718:2008 – Influência dos materiais orgânicos na água destinada ao consumo humano. Determinação da carência de cloro. Método de ensaio.
- NP EN ISO 17025:2005 – Acreditação de laboratórios
- NP EN 45011 – certificação de produtos
- NP EN 1452-1:2001 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PVC-U, aspectos gerais
- NP EN 1452-2:2002 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PVC-U, tubos



- NP EN 1452-3:2003 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PVC-U, acessórios
- EN 1452-4:1999 – PVC-U, válvulas e acessórios
- EN 1452-5:1999 – PVC-U, instalação dos sistemas
- NP EN 12201-1:2004 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PE, aspectos gerais
- NP EN 12201-2:2004 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PE, tubos
- NP EN 12201-3:2004 – Sistemas de tubagens em plástico para abastecimento de água, PE, acessórios
- EN 12201-4:2003 – PE, válvulas
- NP EN 13244-1:2004 – Sistemas de tubagens de plástico, com pressão, para transporte de água para utilizações gerais, enterrados ou não, de drenagem e esgoto, PE, generalidades
- NP EN 13244-2:2004 – Sistemas de tubagens de plástico, com pressão, para transporte de água para utilizações gerais, enterrados ou não, de drenagem e esgoto, PE, tubos
- NP EN 13244-3:2004 – Sistemas de tubagens de plástico, com pressão, para transporte de água para utilizações gerais, enterrados ou não, de drenagem e esgoto, PE, aptidão ao uso do sistema
- EN 13244-4:2002 – PE, válvulas
- EN 1796:2008 – GRP-UP (Glass-reinforced Thermosetting pastics based on unsaturated polyester resin.
- EN 14364 – GRP-UP (Glass-reinforced Thermosetting pastics based on unsaturated polyester resin, especificações para tubos, acessórios e juntas.

#### **4.2.2. Recomendações**

- Proposta do ERSAR relativa ao Esquema Nacional de Aprovação de produtos para contacto com água destinada ao consumo humano.

#### **4.2.3. Informações**

- <http://ec.europa.eu/enterprise/newapproach/nando/>, base de dados de organismos certificados
- <http://www.dgae.min-economia.pt>, base de dados de normas harmonizadas.

## 5. Resultados experimentais

Os estudos teóricos e experimentais realizados tiveram como objectivo procurar estabelecer uma relação entre os problemas de migração associados à degradação de materiais, especialmente os perceptíveis por via organolética, e demonstrar que mais relevante que os materiais em si (com excepção dos que estão proibidos de serem usados em contacto com água para consumo humano, pela elevada toxicidade que comportam), é a sua aplicação e estado de conservação.

Muitos dos materiais constituem um perigo, pelos elementos e compostos que os constituem, mas isolados convenientemente não acarretam um risco<sup>34</sup> significativo. Por exemplo, alguns metais podem conter metais pesados tóxicos, mas se estiverem em condições de passivação, não irá ocorrer a migração destes elementos para a água.

Num dos casos fez-se uma avaliação dos problemas de qualidade, na óptica de percepção dos consumidores. Pretende-se demonstrar que a maioria dos problemas está associado com uma pequena parte dos materiais usados.

No segundo caso, pretende-se verificar que a coloração na água, assim como a dissolução de ferro, tem uma relação muito diferente quando se trata de pequenos fenómenos de corrosão, em materiais ferrosos, ou em situações de parcial ou total remoção da camada protectora de zinco nos tubos em aço galvanizado.

Neste ensaio serão procuradas explicações numa perspectiva de grande escala de degradação, e não um estudo pormenorizado e muito preciso. Por essa razão a quantidade de amostras não será significativamente representativa, e o tempo de ensaio relativamente curto (2 meses e meio). Isso terá no entanto uma correspondência com o que sucede nos casos reais.

Não ficam obviamente esgotados os estudos relevantes que se podem fazer, considerando desde logo outros tipos de materiais, especialmente os cimentícios e poliméricos, também com grande incidência de aplicação, em contacto com água destinada ao consumo humano.

Também não serão avaliados ensaios dinâmicos, como por exemplo o “RIG test”, que simula condições de utilização das tubagens com a água em constante movimento.

---

<sup>34</sup> Atribui um valor numérico ao perigo, por exemplo de acordo com uma matriz de probabilidade versus severidade, permitindo de acordo com a classificação pretendida, tornar o perigo insignificante, com algum significado, ou no limite muito perigoso.

### 5.1. Estudo de caso 1 – problemas de qualidade nos SMAS de Almada

No histórico das reclamações de qualidade da água verificadas nos SMAS de Almada, é possível avaliar o impacto dos problemas relacionados com a degradação dos materiais, em particular com o associado à corrosão dos canos em aço galvanizado.

Foram avaliados os números de reclamações recebidas, quais tinham queixa de cheiro ou sabor, quais apresentavam cor (na colheita), e quais mostraram ser um problema de contaminação por degradação de materiais ferrosos (normalmente tubos de aço galvanizado)

#### 5.1.1. Apresentação e discussão de resultados

Tabela 7 - Histórico de reclamações dos SMAS de Almada

Ano	nº reclamações	c/ cheiro ou sabor	c/ cor	c/ ferro >200 µg/L	% c/ Fe >VP <sup>35</sup>
1995	17	1	12	15	88%
1996	71	3	59	70	99%
1997	82	5	56	65	79%
1998	50	1	41	30	60%
1999	40	1	38	31	78%
2000	47	1	44	40	85%
2001	33	1	28	20	61%
2002	40	2	31	13	33%
2003	46	1	35	41	89%
2004	32	3	20	28	88%
2005	26	2	14	25	96%
2006	20	4	11	16	80%
2007	17	1	12	14	82%
2008	27	12	7	17	63%
2009	14	1	9	5	36%
<b>total</b>	<b>562</b>	<b>39</b>	<b>417</b>	<b>430</b>	
		<b>7%</b>	<b>74%</b>	<b>77%</b>	

Os resultados verificados foram ao encontro do previsto (tabela 7), sendo que a grande maioria (74% do total) das reclamações recebidas foram devido à cor da água.

De todas as colheitas efectuadas, na sequência de reclamação de qualidade, 77% mostraram ter valores superiores ao limite legal de ferro (de acordo com o Decreto-Lei

<sup>35</sup> VP – valor paramétrico, ou seja, o valor máximo admissível por lei.

306/2007 de 27 de Agosto, o valor paramétrico do ferro é de 200 µg/L). Este valor está no entanto com uma tendência para baixar (ver figura 52) provavelmente por as canalizações em aço galvanizado estarem a ser substituídas.

A interpretação do gráfico (figura 52) necessita de uma explicação adicional, pois a seguir a 2002 existiu uma subida, que se manteve por 5 anos. Este facto surge associado a campanhas de sensibilização, locais e nacionais, sobre o direito a efectuar reclamações relativas à qualidade da água, na sequência do Decreto-lei 243/2001, e da entrada em funcionamento do IRAR (actual ERSAR).

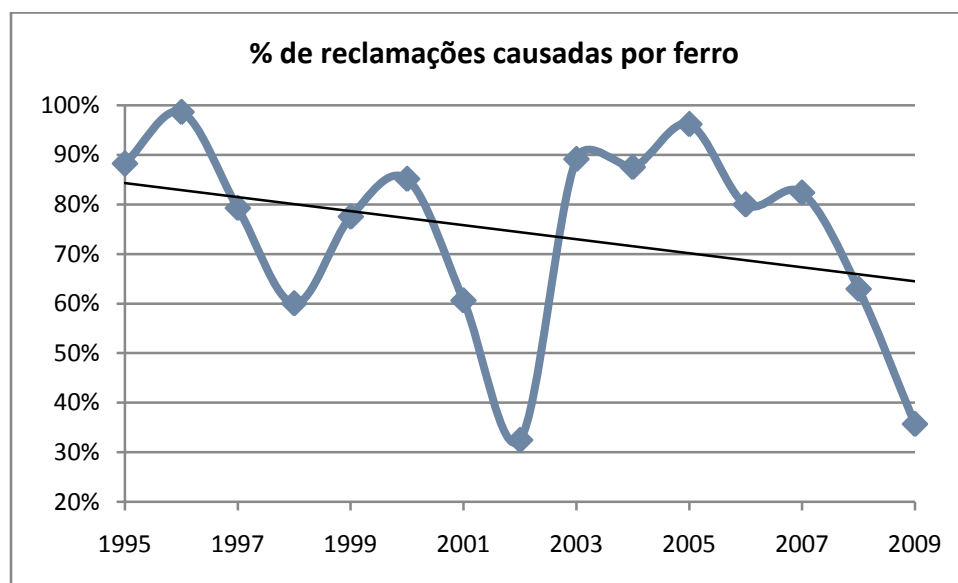


Figura 52- Gráfico das % de reclamações causadas por ferro (SMAS Almada)

Apesar de valores elevados de ferro na água provocarem um sabor desagradável e característico, poucas reclamações tinham por base esse aspecto (7% do total). Tal deve-se ao facto de as pessoas evitarem consumir uma água cuja aparência é desagradável. Isso faz com que a contaminação com ferro seja menos provável, pois para valores potencialmente perigosos, as pessoas já não consomem essa água. O maior risco está nestes casos associado às colorações de roupas (na lavagem por máquina) ou das loiças dos sanitários, e ainda no facto de ser necessário substituir as canalizações, com os custos associados.

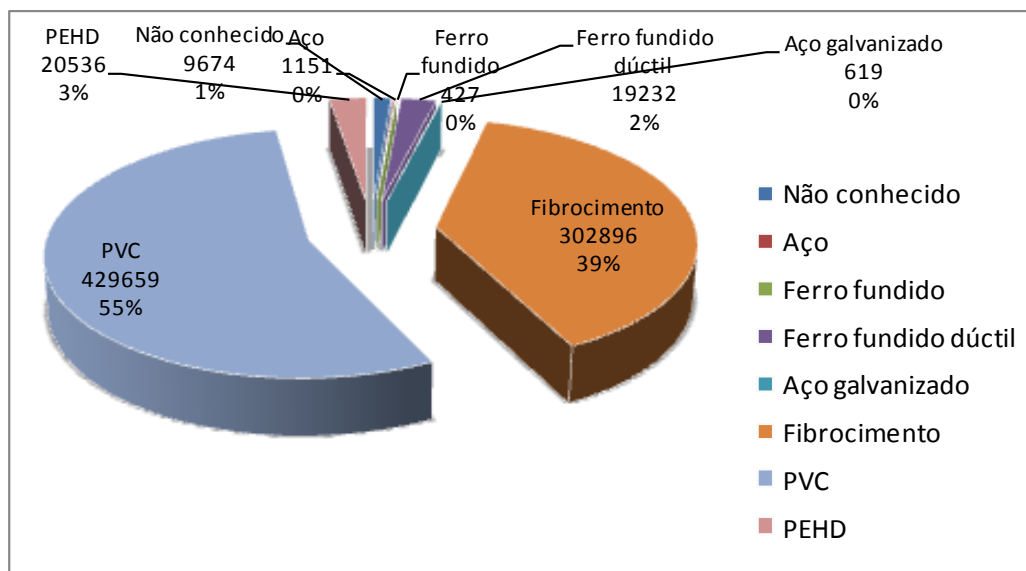


Figura 53 - Metros de tubo instalado em Almada (SMAS Almada, 2008)

Não é obviamente fácil demonstrar qual a percentagem de problemas existentes que foram objecto de reclamação dos consumidores, que em regra apenas se queixam de aspectos organoléticos. Considerando no entanto a variedade de mecanismos de degradação, as características da água (N. Barreiras, 2009)<sup>xxxii</sup>, assim como a vasta gama de materiais usados em contacto com a água (ver figura 53), podemos supor que os problemas associados à utilização de tubos de aço galvanizado serão próximos de 1/5 de todos os existentes, e demonstrar por essa via que se comprova também aqui o princípio de Pareto, em que 80% dos efeitos derivam de 20% dos problemas.

## 5.2. Estudo de caso 2 – Contaminação de ferro na água por tubos de aço galvanizado

O ensaio realizado procura demonstrar que a migração de ferro para a água, em condições diferentes do habitual (sem circulação da água, nem a utilização dos diferentes órgãos, produtos e materiais usualmente aplicados), está associada ao estado das canalizações, seja ele decorrente de degradação ou apenas de falta de qualidade dos materiais, e não apenas a uma corrosão activa, por acção da água sobre o aço galvanizado.

Foram por isto testados dois tipos de troços de tubo de aço galvanizado, um novo e outro em avançado estado de corrosão (com tubérculos no interior). O novo tubo foi seccionado em troços de 20 mm de comprimento de tubo de ½", e o corroído em troços com 20 mm de comprimento de tubo de 1".

Isto resulta então em superfícies de contacto a considerar de:

Corroído·  $2(\text{comprimento}) \times 2,54(\text{diâmetro}) \times \Pi = 15,96\text{cm}^2$

Novo·  $2(\text{comprimento}) \times \frac{2,54(\text{diâmetro})}{2} \times \Pi = 7,98\text{cm}^2$

No tubo novo, como não esperamos significativas diferenças entre o comportamento externo e interno, podemos considerar as duas faces (interna e externa) no contacto, ou seja, 7,98 vezes 2.

Deste modo, teremos para ambos os casos cerca de  $16\text{ cm}^2$  de superfície e contacto.



Figura 54 - Provetes de tubos de aço galvanizado, corroídos (esquerda) e novos (direita)



Figura 55 - Pormenor dos tubérculos no interior do tubo de galvanizado

Os dois tipos de provetes (ver figuras 54 e 55) foram colocados em contacto com 3 tipos de água (500 ml de cada): uma água destilada; uma água bruta (ou seja, não tratada), de dureza média alta (condutividade de aproximadamente  $500\text{ }\mu\text{S/cm}$  a  $20^\circ\text{C}$ , dureza próximo de  $200\text{ mg/L CaCO}_3$ ); uma água de dureza idêntica à segunda mas tratada com hipoclorito de sódio<sup>36</sup> (com um valor da ordem de  $1,0\text{ mg/l}$  de cloro livre, ou seja a soma entre o ião hipoclorito e o ácido hipocloroso).

<sup>36</sup>  $\text{NaClO}$ , que se dissocia em  $\text{ClO}^-$  (ião hipoclorito), que em solução aquosa vai estar em equilíbrio  $\text{HOCl} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$ , sendo mais ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) para pH ácido e ião hipoclorito para pH

A água destilada utilizada foi retirada directamente de um aparelho de filtração por osmose inversa Millipore Ellox 3 (Advantage UV), em condições fronteira entre pura e ultra-pura (condutividade a cerca de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20°C, pH de 5,92 e oxigénio dissolvido de 87,1 (% de saturação)).

Tabela 8 - Caracterização da água base usada nos ensaios 2 e 3

Parâmetros	VA / VP <sup>37</sup>	Unidade	Médio	Mínimo	Máximo	Nº de Análises
Amónio	0,5	mg/L NH <sub>4</sub>	0,01	0,00	0,07	15
Arsénio	10	$\mu\text{g}/\text{L}$ As	0,00	0,00	0,00	4
Azoto Kjeldhal	1	mg/L N	0,43	0,00	3,00	7
Bário	---	$\mu\text{g}/\text{L}$ Ba	23,25	9,00	31,00	4
Boro	1	mg/L B	0,01	0,00	0,03	4
Cádmio	5	$\mu\text{g}/\text{L}$ Cd	0,00	0,00	0,00	4
Cálcio	---	mg/L Ca	64,15	62,40	65,90	2
Cheiro a 25°C	3	factor de diluição	0,00	0,00	0,00	15
Chumbo	25	$\mu\text{g}/\text{L}$ Pb	0,00	0,00	0,00	4
Cloretos	250	mg/L Cl <sup>-</sup>	40,00	37,26	59,74	15
Cobre	2	mg/L Cu	0,00	0,00	0,00	7
Coliformes fecais	0	UFC/100ml	0,00	0,00	0,00	16
Coliformes totais	---	UFC/100ml	0,00	0,00	0,00	16
Condutividade (20°C)	2500	$\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C	508,44	489,00	518,00	16
Cor	20	mg/L Pt/Co	0,49	0,00	1,90	16
Crómio	50	$\mu\text{g}/\text{L}$ Cr	0,00	0,00	0,00	4
Dureza total	500	mg/L CaCO <sub>3</sub>	204,05	202,00	206,10	2
Estreptococos fecais	0	UFC/100ml	0,00	0,00	0,00	8
Fenóis	0,5	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,00	0,00	0,00	7
Ferro	200	$\mu\text{g}/\text{L}$ Fe	23,29	8,00	54,00	7
Fosfatos	5000	$\mu\text{g}/\text{L}$ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	121,73	82,00	159,00	15
Hidrocarbonetos aromáticos	$\geq 0$ e $\leq 0,2$	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,00	0,00	0,00	4
Hidrocarbonetos dissolvidos	10	$\mu\text{g}/\text{L}$	0,00	0,00	0,00	4
Magnésio	50	mg/L Mg	10,70	10,10	11,30	2
Manganês	50	$\mu\text{g}/\text{L}$ Mn	0,00	0,00	0,00	7
Mercúrio	1	$\mu\text{g}/\text{L}$ Hg	0,00	0,00	0,00	4
Nitratos	50	mg/L NO <sub>3</sub>	1,23	0,00	15,38	15

alcalino. Ambas estas espécies, ião hipoclorito e ácido hipocloroso, formam o cloro livre, mas sendo o primeiro muito mais efectivo (cerca de 100 vezes) do ponto de vista de capacidade de desinfecção.

<sup>37</sup> VA – valor máximo admissível, VP – valor paramétrico.

<b>Oxigénio dissolvido</b>	---	% saturação	38,19	27,00	87,00	16
<b>pH (20°C)</b>	>6,5 e <9,0	Escala Sorënsen	7,40	7,19	7,51	16
<b>Selénio</b>	10	µg/L Se	0,00	0,00	0,00	4
<b>Sólidos suspensos totais</b>	---	mg/L	0,93	0,00	5,00	15
<b>Substâncias extraíveis com clorofórmio</b>	---	µg /L	0,50	0,00	2,00	4
<b>Substâncias tensioactivas</b>	---	µg /L	8,57	0,00	60,00	7
<b>Sulfatos</b>	250	mg/L SO <sub>4</sub>	20,71	17,00	25,00	7
<b>Temperatura</b>	---	°C	26,01	19,60	27,30	15
<b>Turvação</b>	4	NTU	0,13	0,04	0,45	16
<b>Zinco</b>	---	µg/L Zn	0,00	0,00	0,00	7



Figura 56 - Amostras imersas em água

As amostras foram classificadas de acordo com o apresentado na tabela 9:

Tabela 9 - Codificação dos ensaios do estudo de caso 2

	Água destilada	Água sem cloro	Água com cloro
<b>Tubo galvanizado novo</b>	A1	A2	A3
<b>Tubo galvanizado corroído</b>	B1	B2	B3

Quando foram colocadas as amostras de tubo dentro de água, na destilada nada de relevante sucedeu (com excepção do desprendimento e dissolução de partículas dos tubérculos), mas nas outras duas águas começou a verificar-se alguma efervescência (ver figura 57), que durou alguns minutos, nos provetes de aço galvanizado corroído. Tal deve-



se provavelmente à característica agressiva da água<sup>38</sup>, no caso com muito baixo oxigénio dissolvido ( $\approx 30\%$ ).

A água natural usada nos ensaios sem cloro e com cloro tinha um pH de 7,42, uma condutividade de  $510 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $20^\circ\text{C}$ ,  $37,78 \text{ mg/L Cl}^-$ , 34% de saturação de oxigénio dissolvido, temperatura de  $26,5^\circ\text{C}$  (no momento da imersão dos provetes, pois estes valores sofram alterações significativas ao longo do ensaio, até cerca de  $19^\circ\text{C}$ ).



Figura 57 - Pormenor da libertação de gás dos tubérculos

### 5.2.1. Apresentação e discussão de resultados

Passadas três horas desde a imersão dos provetes nas soluções de água (ver figura 58), já foi possível observar um comportamento diferenciado entre os testes cujos provetes eram de galvanizado novo e corroído.



Figura 58 - Provetes imersos após 3 horas

<sup>38</sup> Uma água agressiva, por oposição à incrustante, tende a “atacar” as superfícies, corroendo-as. Por definição é uma água com pH ácido, que se deve principalmente ao conteúdo em anidrido carbónico dissolvido, e que tende a dissolver o  $\text{CaCO}_3$ . Num diagrama tridimensional é possível verificar que esta agressividade é condicionada pelo pH, pela Dureza (medida em  $\text{Ca}^{2+}$ ) e pela concentração de carbonato (alcalinidade).

Entende-se daqui que uma água incrustante tenderá a provocar depósitos de carbonato de cálcio nas paredes em contacto, enquanto a agressiva tende a dissolver o mesmo carbonato de cálcio, assim como a corroer superfícies metálicas e cerâmicas.

As amostras B1, B2 e B3 também tinham uma coloração claramente diferenciada, como se pode ver na figura seguinte.

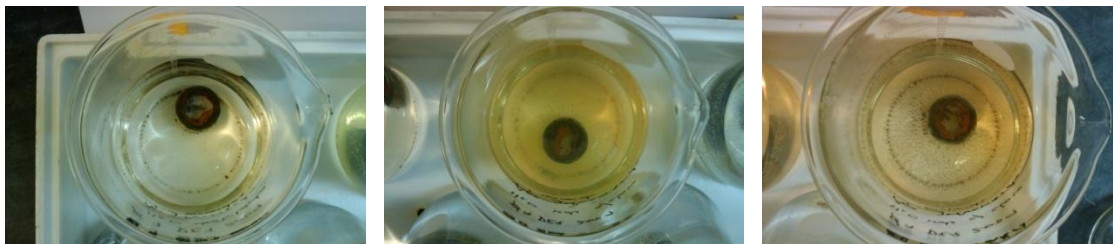


Figura 59 - Amostras B1, B2 e B3, após 3 horas

Passadas 18 horas, os provetes de galvanizado novo não provocaram coloração na água (não existiu migração significativa de ferro), enquanto nos provetes corroídos continuou a observar-se dissolução de ferro na água, já com uma diferença de comportamento significativa entre a destilada e a natural medianamente dura. Os resultados analíticos de ferro em suspensão mostram que existe uma diferença entre a cor aparente<sup>39</sup> e a concentração de ferro dissolvido.



Figura 60 - Provetes imersos após 21 horas

<sup>39</sup> A cor é definida pelos elementos e compostos dissolvidos na água, por oposição com a turvação que representa as partículas em suspensão.

Cor perceptível ao olho nu, é uma característica organolética imediata, antes de feita uma filtração. A cor real, determinada por espectrofotometria de absorção molecular, é realizada após filtração com uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, e lida a 420 nm de comprimento de onda.



Figura 61 - Provetes B1, B2 e B3, após 21 horas

Passados 4 dias, verifica-se uma enorme degradação e consequente contaminação das amostras de água.

Foram feitas duas verificações visuais, sem e com agitação da água, pois foi possível verificar na amostra B3 que os precipitados de ferro não estavam em suspensão, como acontecia na amostra B2, mas encontravam-se floculados.



Figura 62 - Provetes imersos após 4 dias, sem e com agitação

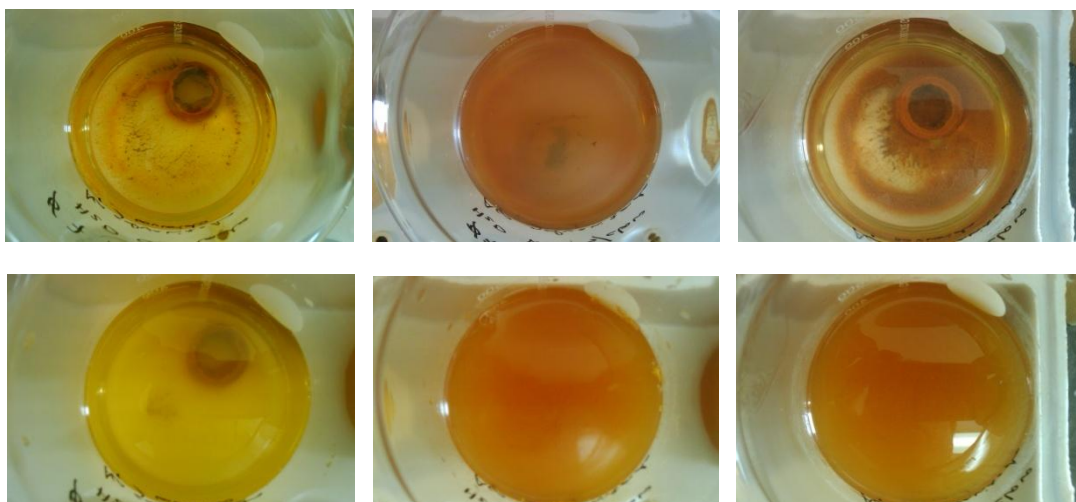


Figura 63 - Provetes B1, B2 e B3, após 4 dias, sem e com agitação

Nesta fase o que podemos concluir é que os provetes de tubos novos (A1, A2 e A3), imersos nos vários tipos de água, não sofreram corrosão perceptível (sendo no entanto

espectável que a concentração de ferro em solução tenha aumentado). Os provetes corroídos, têm comportamentos distintos, sendo o B1 o que apresenta menos cor a olho nu, e entre o B2 e B3, apesar de a água ser idêntica, pela acção do cloro residual (derivado do hipoclorito de sódio dissolvido), nota-se que o B2 tem muitos resíduos em suspensão, enquanto o B3 tem alguns precipitados e outros agrupados em flocos. Depois de agitados, B2 e B3 ficaram semelhantes.

Os resultados analíticos, como se pode ver na tabela 10, mostram alguma diferença relativamente à cor observada, pois a amostra B3 dá um valor de ferro dissolvido menor que a B1. Tal deve-se em principio a que na amostra B1 o ferro não passa a precipitado da mesma forma que na B2 e B3.

Os resultados analíticos, respeitantes às concentrações de ferro dissolvido e ferro total (mg/L) na água foram os seguintes.

Tabela 10 - Resultados analíticos do estudo de caso 2

Ferro (mg/L Fe)	A1	A2	A3	B1	B2	B3
07Dez2009 15:00 <sup>40</sup>	<LQ <sup>41</sup>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
07Dez2009 18:00	<LQ	<LQ	<LQ	2,32	3,30	2,35
08Dez2009 12:00	<LQ	<LQ	<LQ	31,1 <sup>42</sup>	23 <sup>43</sup>	19 <sup>43</sup>
11Dez2009 12:00	<LQ	<LQ	<LQ	56 <sup>43</sup>	77 <sup>43</sup>	47 <sup>43</sup>
14Dez2009 12:00 <sup>44</sup>	<LQ	<LQ	<LQ	67,4 <sup>45</sup>	127 <sup>45</sup>	187 <sup>45</sup>
19Fev2010 12:00	3,32	0,035	0,145	1220 <sup>46</sup>	2590 <sup>46</sup>	1980 <sup>46</sup>

Passados 7 dias desde o início do ensaio (ver figura 64), os resultados experimentais obtidos foram algo inconsistentes relativamente aos anteriores, o mesmo aconteceu após 74 dias, por razões que serão descritas (relacionadas com o método de ensaio de ferro).

<sup>40</sup> Ensaio efectuado por método fotométrico Hach Lange FerroVer

<sup>41</sup> <LQ – menor que limite de quantificação, que é de 0,08 mg/L Fe

<sup>42</sup> Diluição de 1:10

<sup>43</sup> Diluição de 1:100

<sup>44</sup> Ensaio efectuado por método de espectrofotometria de absorção molecular de fenantrolina 1,10

<sup>45</sup> Diluição de 1:1000 (igual para as amostras B2 e B3 do mesmo dia)

<sup>46</sup> Diluição de 1:10000 (igual para as amostras B2 e B3 do mesmo dia)



Figura 64 - Provetes imersos após uma semana

Para as amostras  $A_x$ , manteve-se a inexistência de um valor relevante de ferro na água, continuando este abaixo do limite de quantificação do método analítico, na primeira semana.

Foi também analisado, semiquantitativamente, através de fluorescência de raios-X (FRX), o material que constitui os tubérculos verificados nos provetes  $B_x$ , cuja composição ponderada foi a seguinte:

Tabela 11 - Análise do resíduo dos provetes  $B_x$  por FRX

Fluorescência de RX		CENIMAT	
R.M.S.	0,014	Compound Name	Conc. (%)
Sum before normalization	85,5%	1	Al
Normalized to	100,0%	2	Si
Sample type	solid	3	P
Correction applied for medium	Yes	4	Si
Correction applied for film	None	5	Cl
Results database	iq+ 37mm he	6	K
Results database in	c:\programas\panalytical\superb\userdata	7	Ca
		8	Mn
		9	Fe
Date	11-03-2010 15:54	10	Cu
Name of sample	RUI SILVA-PAULO CASIMIRO	11	Zn
		12	Rb
		13	Sr
		14	Ba
		15	Pb

Desta composição verifica-se a grande percentagem de ferro, e alguns outros metais com elevada toxicidade, se dissolvidos na água (como o chumbo, bário, cobre, zinco, manganês e alumínio).

Pese embora esta possibilidade, a água em questão terá uma coloração muito acentuada, além de um cheiro e sabor muito desagradáveis, o que a torna totalmente indesejável, e por essa via de perigosidade baixa (a probabilidade de alguém beber uma água com cor intensa, cheiro e sabor “a ferro” é muito baixa).

Em todo o caso, estes teores aproximam-se, e para alguns casos ultrapassam, os que estão definidos como máximo admissível em alguns países europeus com esquema de certificação de materiais para contacto com água aprovado.

Passados 74 dias, as amostras  $A_x$  já apresentaram valores com algum significado, na perspectiva do valor limite legal de 0,2 mg/L Fe. Com maior expressão na amostra A1 (3,32 mg/L Fe), dada a maior apetência da água destilada para favorecer a corrosão (maior agressividade). A amostra A3 apresenta um valor superior à A2, que se deve à influência do hipoclorito de sódio na corrosão e dissolução de partículas oxidadas, mas ambas abaixo de 0,2 mg/L. Importa no entanto salientar que a corrosão verificada na amostra A1 não ocorreu no interior, nem no exterior do tubo, mas apenas nas faces laterais onde foi efectuado o corte do tubo, e onde não existe zinco da galvanização. De notar ainda que a corrosão visível aconteceu na face de baixo, que estava em contacto com o fundo do erlenmeyer de vidro, em contraste com a superfície oposta (virada para cima), onde apesar de não existir zinco depositado, deverá ter acontecido a passivação pelas zonas zincadas adjacentes (a coloração cinza claro é típica da formação de óxido de zinco), ou então uma corrosão seguida de dissolução do ferro na água. Isto deveu-se à quantidade de oxigénio dissolvido disponível (ver anexo 1), mais baixa no fundo, e por isso em condições mais favoráveis à corrosão

O início da corrosão poderá ter iniciado mediante uma concentração localizada de oxigénio que propiciou condições de corrosão, e cuja região de baixa concentração de oxigénio foi aumentando.

Para ajudar a interpretar estes ensaios, podemos recorrer ao diagrama de Pourbaix para o ferro em meio aquoso (ver figura 65).



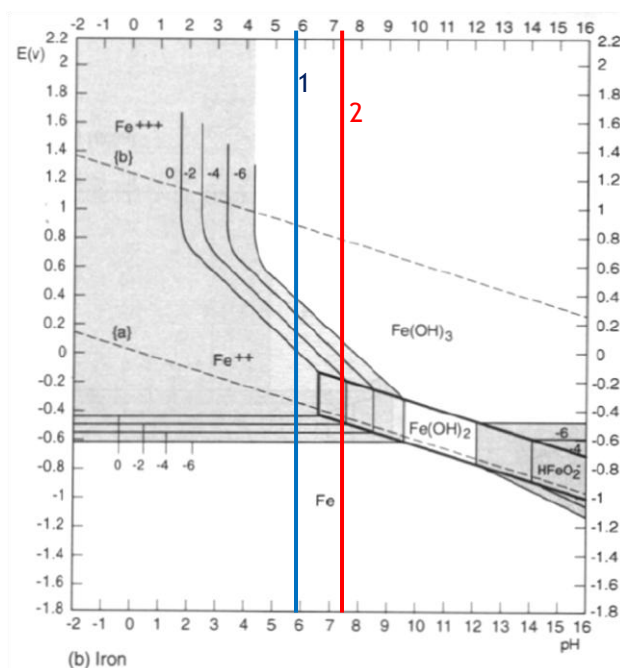


Figura 65 - Diagrama de Pourbaix para Fe em água

No interior das linhas (a) e (b), estamos na região de estabilidade da água. Perto da linha superior (b) a saturação de oxigénio da água será próximo dos 100%, e na proximidade da linha inferior (a) a saturação andarà perto de 0%. Acima temos a zona de oxidação, com formação de oxigénio ( $O_2$ ), em baixo a zona de redução, com formação de hidrogénio ( $H_2$ ).

Temos para o ensaio A1 um pH de 5,92 (linha 1) e um oxigénio dissolvido de 87,1% de saturação, com uma ligeira perda de oxigénio (eventualmente aumentada por consumo microbiano, dado não se ter procedido a uma esterilização dos provetes, pois com isso iriam criar-se condições de oxidação muito elevada), ou seja deslocamento para mais perto da linha (a), para uma região de passivação/corrosão (importa salientar que o aumento do teor de oxigénio dissolvido corresponde a um potencial mais elevado). A perda de oxigénio podia, caso o pH não subisse (o que sucede com este tipo de água destilada, produzida por osmose inversa, em contacto com a atmosfera, até próximo de 7), conduzir o sistema para a zona de estabilidade do ião  $Fe^{2+}$ , onde se daria corrosão com significativa dissolução. Tal não sucedeu na experiência (com excepção de uma pequena zona no topo de um dos provetes, virada para baixo, onde a % de oxigénio seria mais baixo, passados 2 meses), que ocorreu em ambiente aberto ao ar, mas pode vir a suceder no interior das tubagens, em águas de baixa percentagem de saturação de oxigénio dissolvido.

Nos ensaios A2 e A3, temos um pH de 7,4 (linha 2), um oxigénio dissolvido baixo, perto de 30% de saturação (no início, mas que subiu rapidamente no início da experiência por troca

gasosa com a atmosfera, ajudado pela agitação provocada na colocação). Para este caso estamos entre uma região de corrosão (no início), uma região de passivação (no final) com formação de magnetite ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e de ferrugem seca ( $\text{FeOOH}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Na experiência quase não se verificou corrosão (apenas poderá ter acontecido algum efeito causado pelo cloro residual livre, no caso A3 (Christensen, 2003)<sup>xxxiii</sup>), apesar do valor de ferro total dissolvido ser 4 vezes superior na amostra A<sub>3</sub> relativamente à A<sub>2</sub>.

Para as amostras B<sub>x</sub>, após 7 dias obtiveram-se valores superiores aos registados após 4 dias, mas com o B<sub>1</sub> pouco superior, o B<sub>2</sub> claramente superior e o B<sub>3</sub> muito superior.

Também relevante é o facto de nos três ensaios B os resíduos estarem completamente precipitados.



Figura 66 - Provetes B1, B2 e B3, após uma semana de imersão

Estas variações estarão relacionadas com os métodos de análise, pois os 4 primeiros ensaios foram realizados com um método directo, sem digestão, que apenas determina o ferro dissolvido na água ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Os dois últimos ensaios foram efectuados por um método de bancada (1,10 fenantrolina com leitura por espectrofotometria de absorção molecular, do *“Standard methods for the examination of water and wastewater”*), que incluiu uma digestão ácida com ácido clorídrico, e por isso engloba também o valor de ferro precipitado ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que com a digestão se dissolve na solução aquosa. Isso explicará o facto de ter havido uma subida tão considerável no ensaio B<sub>3</sub>, pois no outro método a parte de ferro que precipitou (com a ajuda do ião hipoclorito e do ácido hipocloroso) foi muito superior ao que aconteceu com a água destilada, e também com a mesma água não tratada.

Recorrendo de novo à figura 65, podemos considerar que o ensaio B<sub>1</sub> teve uma corrosão acelerada, que sucedeu até se verificar uma diminuição da agressividade da água, seguida de uma fase de corrosão e dissolução mais lenta (devido ao abaixamento do oxigénio dissolvido). Os ensaios B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> estavam numa região de passivação/corrosão, pelo que fundamentalmente ocorreu a dissolução dos tubérculos, que numa avaliação visual, teriam alguma magnetite (escura, quase negra), alguma ferrugem húmida ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , castanha clara), e ainda ferrugem seca ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , castanha avermelhada) (ver figura 55). No



caso B<sub>3</sub> a corrosão foi acelerada pela acção do cloro residual livre (nomeadamente o ácido hipocloroso HOCl, que foi “limpando” a superfície oxidada).

Podemos considerar que numa semana, o ensaio com água destilada provocou uma corrosão e dissolução de ferro de 67,4 mg/L, o ensaio com água natural dura não tratada uma dissolução de 127 mg/L e o ensaio com água idêntica ao segundo mas tratada com hipoclorito de sódio, uma corrosão e dissolução de 187 mg/L. De notar que estes valores serão relacionados com o limite legal (valor paramétrico conforme o Decreto Lei 306/2007 de 27 de Agosto) que é de 0,2 mg/L Fe.

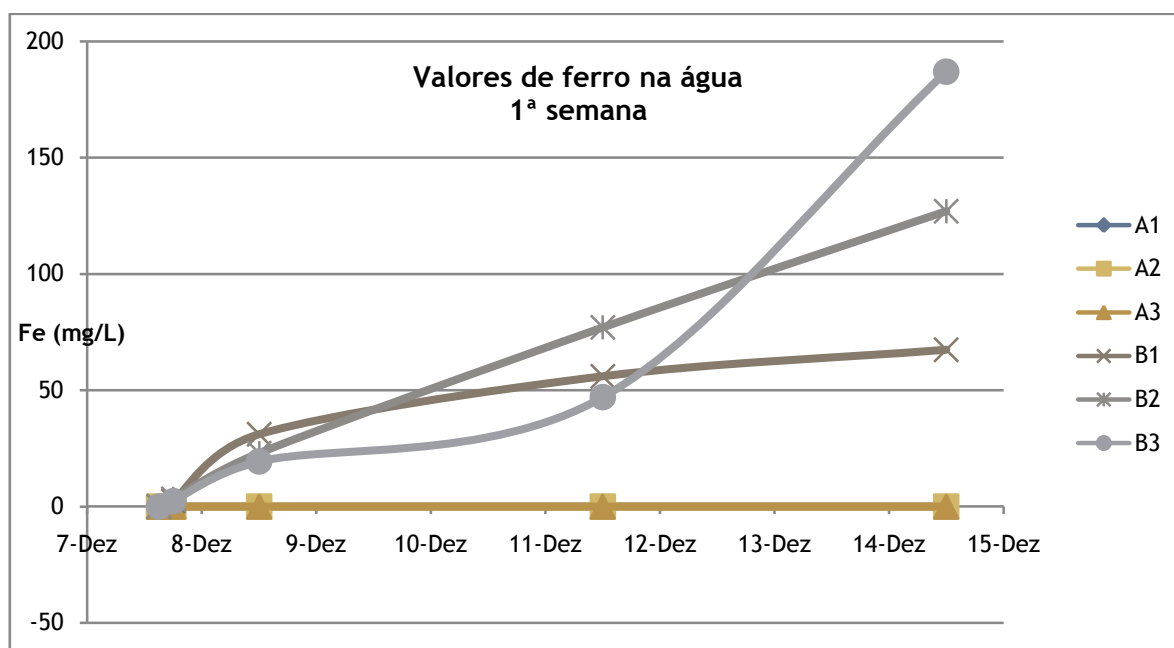


Figura 67 - Gráfico dos ensaios analíticos da 1ª semana

Os ensaios B<sub>x</sub> passados 74 dias não têm uma interpretação consistente, pois sucedeu uma evaporação da água (o ambiente externo era de baixa humidade relativa, e não se adicionou água), o que fez com que as concentrações das amostras tenham aumentado cerca de 10 vezes (visto a olho nu pela graduação do goblet). Isso obrigou a uma diluição de 1:10000, para conseguir proceder aos ensaios de quantificação de ferro, que além do mais acrescenta uma incerteza de medição enorme. Assume-se no entanto que a dissolução dos tubérculos continuou, potenciada pela presença de ácido hipocloroso, que também deverá ter efeito de dissolução do carbonato de cálcio, que ajudava a “fixar” o ferro, pelo menos até atingir uma saturação dos iões na solução líquida, ou até que ocorra alguma passivação dos materiais em contacto. Importa salientar que para o estudo em questão, tempos de contacto superiores a duas semanas são pouco relevantes, pois não constituem um tempo habitual de contacto de água nas canalizações.

Nos provetes B<sub>x</sub>, como se mostrou, não havia já a camada de zinco que faz a galvanização do aço. Mas o mesmo não acontecia com os provetes A<sub>x</sub>, que tinham uma camada interna e externa visível.

Para determinar as espessuras destas camadas, foi cortado um provete de tubo novo, longitudinalmente, ficando a superfície interna e a externa em corte. Uma das secções foi polida com uma lixa de SiC de 1000 mesh e analisada por Microscopia electrónica de varrimento com microanálise por dispersão de energias de raios X (SEM-EDS)<sup>47</sup>.

A superfície externa, apresentou uma espessura de zinco de 52,9 µm (metade do esperado, de acordo com a norma de produção de tubos galvanizados) (figura 68).

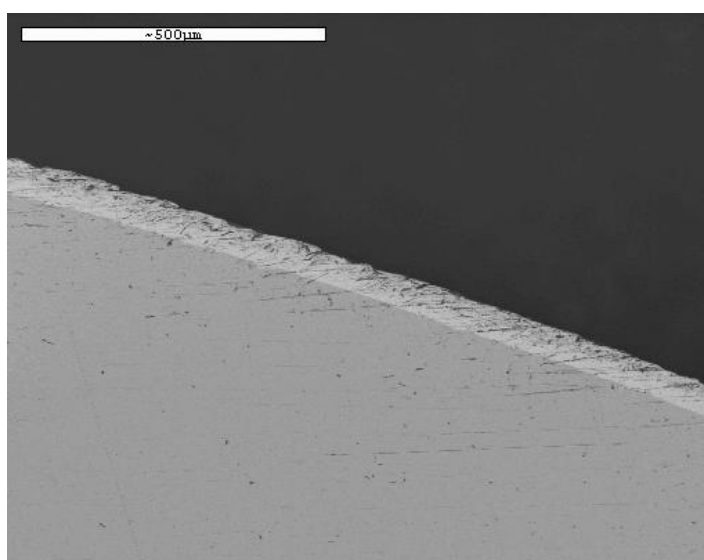


Figura 68 - Espessura de Zn na superfície externa do tubo Ax

---

<sup>47</sup> As observações foram efectuadas num microscópio electrónico Zeiss DSM 962, com um espectrómetro por dispersão de energias, EDS INCAx-sight, acoplado. As observações realizaram-se a 20 kV recorrendo ao modo de electrões rectrodifundidos. Neste modo de contraste, as regiões com maior número atómico médio apresentam-se mais brilhantes (revestimento a Zn, em que o Zn tem um maior número atómico que o Fe, e surge mais claro que a restante secção do tubo).

São facilmente identificáveis algumas irregularidades, mas existe uma camada consideravelmente homogénea de zinco (ver figura 69).

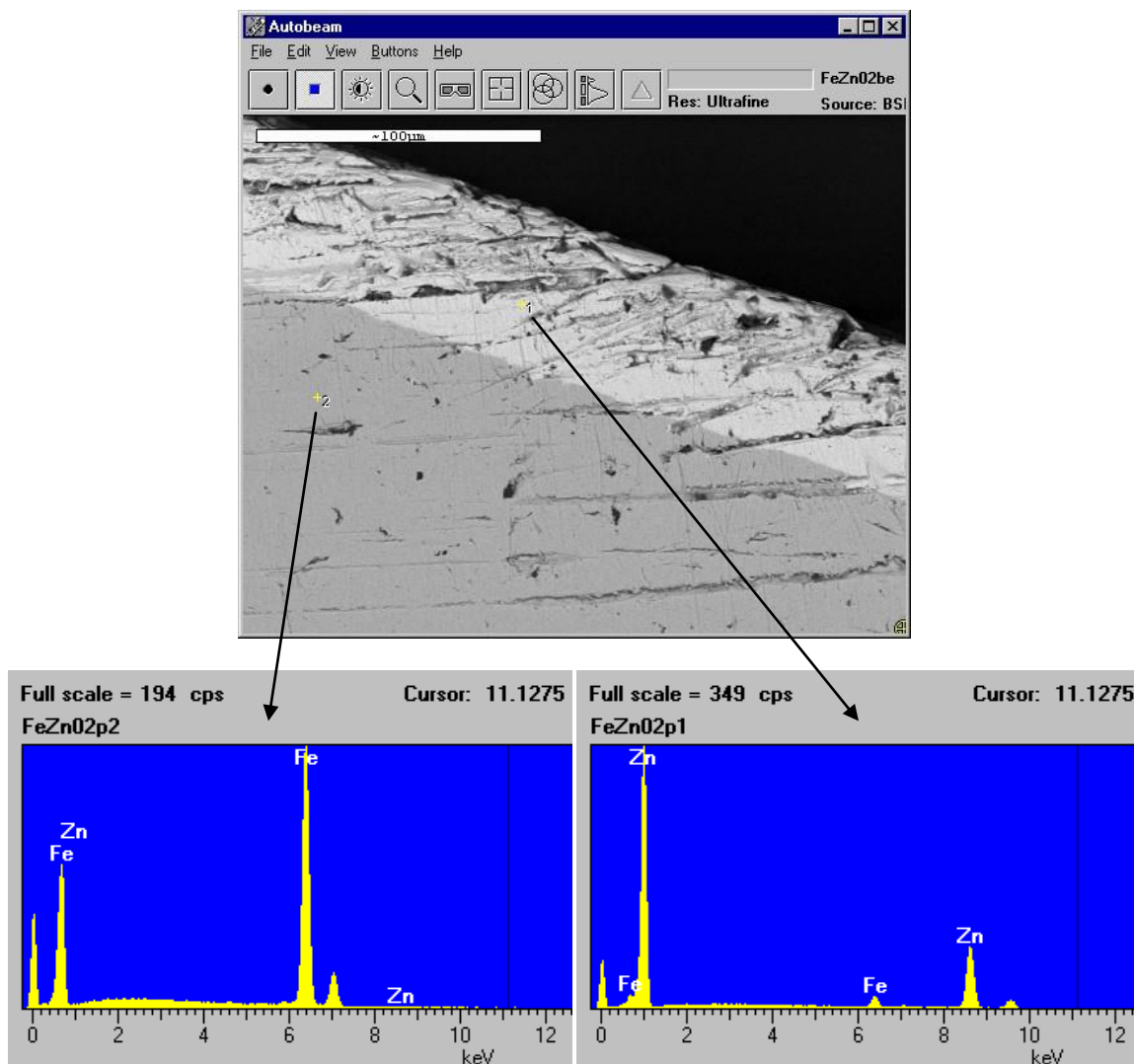


Figura 69 - Pormenor da camada exterior de Zn, no tubo Ax

A superfície interior, apesar de se tratar o provete retirado de um tubo “novo”, que ainda não foi utilizado em transporte de água, tem grande irregularidade, resultante de corrosão e também da grande imperfeição superficial do interior dos tubos, que dificulta em muito a correcta deposição da camada protectora de zinco (ver figura 70).

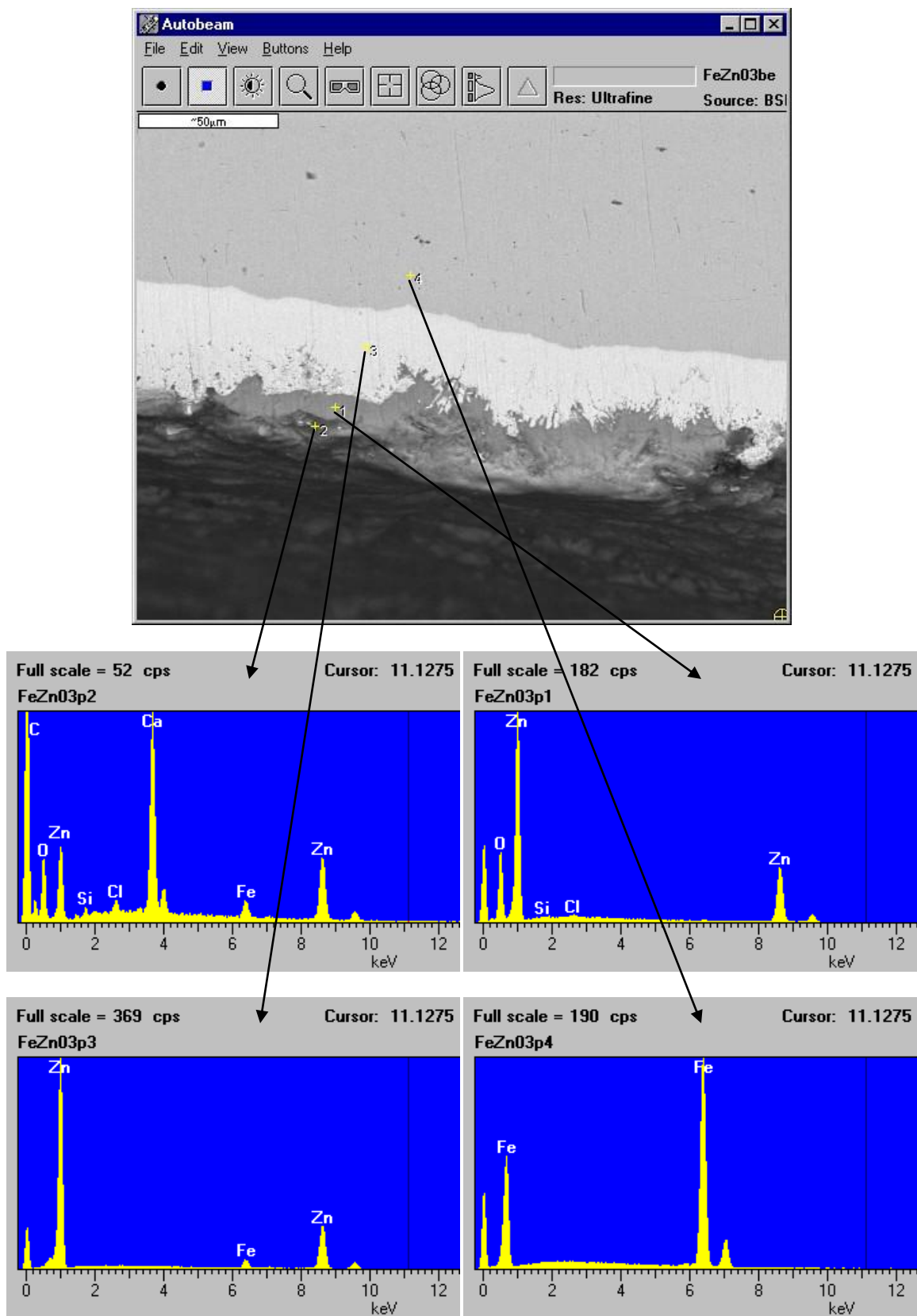


Figura 70 - Pormenor da espessura da camada de Zn no interior do tubo Ax

Pelos resultados obtidos, comprova-se que o estado de conservação dos tubos em aço galvanizado é muito mais relevante para a coloração da água, bem como para a contaminação por ferro (cerca de 1500 vezes), que a característica da água em si, apesar de se notarem diferenças de comportamento nas três águas experimentadas (cerca de 3 vezes).

Não deverá ser, apesar disto, descurado que a água em si é importante, e em particular os produtos químicos usados no seu tratamento (floculantes, coagulantes, oxidantes, desinfectantes, etc.), a sua dureza (em particular a presença de cloretos), que alteram a quantidade de iões em solução, condicionando a corrosão em condições normais, através do movimento da água dentro das tubagens.

Não se efectuou um ensaio dinâmico, com água em circulação e com diferentes condições de pressão e velocidade. Admite-se no entanto, que para o objectivo proposto (mostrar que a contaminação acontece em grande medida pela deficiência das canalizações, cujo tempo de vida útil é normalmente ignorado), os resultados obtidos seriam de igual tipo, pois a contribuição dada na contaminação da água é em grande medida causada pela dissolução de óxidos dos tubos, depois de estes estarem sem a camada protectora de zinco.

Poder-se-á realizar esse tipo de ensaio para conhecer a velocidade de degradação da camada de zinco (galvanização), mas isso é influenciado pelo tipo de acabamento do interior do tubo, pela quantidade de zinco depositado, e eventualmente pela velocidade de passagem e pelos sólidos em suspensão na água (por exemplo, os acessórios de ligação dos tubos vão diminuir o diâmetro de passagem, aumentando a velocidade). Este factor será determinante para que se dê uma contaminação relevante da água com ferro, como atrás ficou demonstrado, e é uma forma de avaliar qualitativamente os acessórios para canalizações. Um estudo deste tipo obriga no entanto à montagem de experiências complexas, fora do alcance desta dissertação.

## 6. Conclusões

Sendo o título desta dissertação, e por consequência o seu assunto principal, os materiais em contacto com água para consumo humano, mecanismos de degradação e contaminação, não pode ser dissociada uma questão da maior importância, e que se prende com o projecto e concepção dos sistemas de captação, adução, tratamento, armazenagem e distribuição da água.

Todas as migrações de elementos ou compostos perigosos, decorrem das condições físicas e químicas criadas, e nestas a temperatura (se a água tem tendência para formar camadas protectoras, o aumento da temperatura diminui a corrosão uniforme, mas por outro lado, na corrosão por picadas, a subida da temperatura aumenta o risco de corrosão), e a velocidade de passagem da água (as camadas protectoras só se formam quando a água, além de conter oxigénio, circula a velocidades superiores a 0,1 m/s, mas para velocidades superiores a 4 m/s, as mesmas camadas são destruídas, e se a água contiver oxigénio ocorre a corrosão por erosão), são das mais relevantes. A existência de algumas zonas “mortas”, o tempo de retenção, a exposição directa ao sol, a concentração de produtos desinfectantes, entre outras, são também cruciais na taxa de degradação dos materiais, e logo aumentam o risco de contaminação da água.

Apenas para dar um exemplo, podemos pensar na canalização interna de uma habitação, em que as mudanças de direcção das tubagens deveriam ser realizadas com curvas suaves, e que muitas vezes, por facilidade de aplicação, são efectuadas com acessórios de curva apertada (os joelhos), que favorecem o aparecimento de zonas de acumulação de resíduos, na parte exterior da curva, para os caudais normais de utilização. Estes resíduos, em pequenas quantidades não constituem perigo para os utilizadores, mas durante a sua acumulação, podem servir de substrato para o desenvolvimento microbiano, e se forem libertados em conjunto, podem constituir em determinado momento uma concentração patogénica na água, e ainda facilitar a erosão interna das tubagens.

Também de grande importância é o conhecimento da composição química da água fornecida à rede, não descurando as alterações em função das origens ou até sazonais. O estudo da agressividade da água, através do índice de Langelier<sup>48</sup>, por exemplo, permite aferir a característica agressiva, neutra ou incrustante da água.

---

<sup>48</sup> Definido como a diferença algébrica entre o pH real da água, medido em potenciómetro, e o pH de saturação dessa água calculado em função da dureza devido ao cálcio (em termos de  $\text{CaCO}_3$ ), da alcalinidade total da água (em termos de  $\text{CaCO}_3$ ), do total de sólidos dissolvidos em ppm e da sua temperatura em °C. Este índice é muito usado para prever se uma água tem tendência para ser incrustante ( $I_L > 0$ ), neutra ( $I_L = 0$ ), ou agressiva ( $I_L < 0$ ).

Vários autores definem um intervalo recomendado de -1 a 1, ou então de -0,5 a 0,5 para águas aquecidas.

Muitos dos produtos que se formam das degradações estudadas resultam de precipitados ou ficam agregados em camadas sólidas nas paredes dos materiais em contacto com a água, e ao não se solubilizarem, não irão chegar ao consumidor final, pelo que não constituem regra geral perigo para a saúde humana. Isto apenas poderá ser problemático se com o aumento das camadas se chegar a uma dimensão crítica em que pode existir uma tendência para se soltarem, ficando em suspensão na água.

Uma outra questão de extrema importância prende-se com a formação de um biofilme, nas paredes dos materiais em contacto com a água (ver figura 71). Este, é responsável pela existência de grande variedade de microrganismos, potencialmente patogénicos, que podem contaminar a água e constitui um perigo considerável. Estes biofilmes têm condições mais favoráveis de se formar se as paredes forem rugosas ou se existir baixa velocidade de passagem da água. Assim, constitui um factor a ter em consideração o acabamento superficial dos materiais, além da sua constituição (estudada nesta dissertação).



Figura 71 - Biofilme no interior de um tubo

Além da corrosão microbiana, favorecida pela existência deste biofilme, também a corrosão por picadas (ver figura 72), com a conseqüente formação de tubérculos, é favorecida pelas rugosidades das superfícies em contacto com a água. Estas rugosidades podem ser originadas pelo acabamento definido no momento da produção, após maquinaria ou pelas soldaduras.



Figura 72 - Corrosão por picadas, com formação de tubérculos

Do estudo da degradação dos polímeros podemos concluir que a degradação apenas por acção da água não é um processo habitual, se estivermos a falar da base dos produtos poliméricos. A questão mais complicada passa pelos aditivos usados, de processamento e performance, de difícil caracterização geral (implicando uma avaliação de migração caso a caso), e pela incorporação de materiais reciclados, cuja obtenção pode ser realizada por diferentes formas, mas em que apenas as de grande dispêndio de energia (pirólise e radiação), permitem a despolimerização completa, e por esta via uma produção de produtos poliméricos homogéneos.

O exemplo mais comum na água é o do policloreto de vinilo, já encontrado na forma de cloreto de vinilo, que pode provocar intoxicações e ser promotor de tumores, mas sobretudo por inalação, e cujas formas de migração não estão evidentemente relacionadas com os tubos de PVC habituais, apenas com os de uPVC (PVC não plastificado), e em ensaios de migração com um tempo de contacto de 30 dias.

O esquema proposto para Portugal para certificação de materiais em contacto com água para consumo humano, nos polímeros, irá ter uma lista positiva de produtos não perigosos, que será comparada com a composição discriminada. Os não considerados, serão alvo de avaliação toxicológica. Persiste, no entanto, a questão dos reciclados incorporados, e será feita também uma avaliação de migração para a água, com uma análise organolética normalizada. Na dúvida, deverá ser aplicado o princípio da precaução, como se faz nos pesticidas, com níveis máximos da ordem de  $0,1 \mu\text{g/L}$  do composto em questão na água.

Nos produtos baseados em ligas de cobre, é possível reduzir drasticamente a velocidade de oxidação através da subida do pH e do abaixamento do teor em dióxido de carbono, que se consegue através de pré-tratamentos de amaciamento, descarbonatação e desacidificação da água.



As torneiras com corpos em latão (ver figura 73), apesar de não serem acessórios onde a água passe de forma lenta, podem ser locais onde ela permaneça durante muito tempo, permitindo desse modo que a migração se dê. Tem ainda a agravante de na maioria dos casos as pessoas abrirem a torneira e retirarem a primeira água para beber (sem antes efectuarem uma pequena descarga de limpeza) (ver figura 74).



Figura 73 - Torneira de latão em corte

As tubagens em chumbo estão há muito tempo proibidas, mas subsistem em várias habitações nas zonas antigas das cidades. Dada a comprovada migração de chumbo para a água, que acima de concentrações muito baixas já tem efeitos nos humanos (o valor máximo permitido por Lei é de 25  $\mu\text{g/L}$ , e a partir de 2014 será de 10  $\mu\text{g/L}$ ), a única solução passará pela substituição de todos estes materiais, e pela proibição da sua utilização futura.

Os acessórios com tratamentos superficiais de cromagem, niquelagem, ou outros, podem trazer riscos acrescidos por estarem em contacto com a água imediatamente antes de ser consumida, e para alguns casos por permitirem a dissolução de partículas libertadas. Além dos cuidados respeitantes à corrosão galvânica, deverão ser realizadas limpezas regulares, pois dificulta a corrosão por picadas. Deve ainda ser mantida a condição de grande cátodo para pequeno ânodo (ver tabela 2).



Figura 74 - Exemplo de torneira corroída

Os materiais ferrosos permitem várias conclusões:

Os aços inoxidáveis apenas constituem perigo se forem misturados com produtos extremos na serie galvânica, ou então se forem sujeitos a corrosão sob depósito.

Os ferros fundidos e os aços macios servem de base a outros produtos (resinas epóxicas, produtos cimentícios, ou outros), e apenas deveria ser considerado o material justaposto, pois é ele que vai estar em contacto com a água. No entanto, poderá ser equacionado que as camadas protectoras poderão ser removidas (o que é plausível para transportes de grandes velocidades e em águas agressivas não corrigidas), e nesses casos deverá também ser efectuado teste de migração dos compostos perigosos que estejam na sua composição (que terá de ser conhecida).

Os aços galvanizados estão em abandono, e talvez pelas piores razões, pois a sua degradação e consequente migração de ferro para a água está relacionada com a deficiente fabricação (rugosidades interiores e camadas de zinco heterogéneas), com uma aplicação incorrecta (conjugados com materiais “incompatíveis”), com águas agressivas ou contendo partículas em suspensão que vão favorecer a corrosão por erosão, com correntes parasitas (eventualmente impostas pela água carregada de iões, como o cloreto), por mau dimensionamento (com zonas mortas e outras de excessiva velocidade de passagem da água), ou ainda por não serem substituídos depois de passada a vida útil. Convém no entanto referir que são uns materiais “simpáticos” do ponto de vista do consumidor, pois quando se aproximam do seu “prazo de validade” começam a fazer notar na água alguma cor, sabor e cheiro, particularmente depois de parada algum tempo, o que evita que esta seja consumida em condições de toxicidade, o que não acontece com outros elementos e compostos, eventualmente mais perigosos.

Um aspecto que importa salientar prende-se com o tempo de vida útil dos materiais aplicados, em contacto com a água ou para outras finalidades. Independentemente do material em questão, existe um tempo de validade, e não se pode considerar que algum material seja eterno. Embora o tipo de construção que se pratica em Portugal não seja facilitador, é forçoso que os consumidores sejam consciencializados da necessidade de substituir as tubagens e acessórios, da mesma forma que as entidades gestoras de sistemas de distribuição de água devem ser forçadas a ter planos de manutenção e substituição de todos os órgãos e acessórios que estejam em contacto com a água (a IWA, e também a ERSAR, definem como taxa mínima de substituição anual da rede de abastecimento de 1%).

Em particular para prevenir a corrosão galvânica, mas também por favorecer outros tipos de corrosão, devem ser evitadas as misturas aleatórias de materiais (metais ou não), pois torna-se muito complicado gerir as degradações (ver figura 75).



Figura 75 - Ligação de contadores no campus da FCT

No esquema de certificação de materiais destinados ao contacto com água para consumo humano proposto, e nos 4 esquemas aprovados na Comunidade Europeia (Alemanha, Inglaterra, França e Holanda), são considerados vários pressupostos para que um produto ou material seja certificado. Mas além disso há também que ter em conta a aplicação em conjunto de vários materiais, que pode desde logo originar degradação por corrosão galvânica, ou a utilização na montagem de produtos lubrificantes, colas, adesivos e solventes, que só pode ser acautelado pelo conhecimento destes fenómenos e perigos por parte de projectistas, entidades de fiscalização e técnicos responsáveis pela aplicação. A solução para este problema deverá passar pela obrigatoriedade da certificação destes profissionais, e pela inclusão no referencial de formação técnica dos conhecimentos suficientes para a garantia da aquisição desta competência.

Também avaliado no esquema de certificação de materiais destinados ao contacto com água para consumo humano, está o efectivo perigo de contaminação por contacto. Depois de conhecidos os fundamentos científicos da possível migração de compostos perigosos para a água, importa avaliar o risco de se poder dar essa migração. É fácil entender que alguns materiais apenas podem ter um contacto pontual, em locais e condições que dificilmente constituem perigo, mas outros, sendo à partida menos “degradáveis”, estão em contacto de uma forma que lhes vai provocar uma enorme interacção com a água, e por essa razão estarão mais expostos. Temos assim por ordem decrescente de importância os seguintes órgãos dos sistemas:

- Superfícies internas das tubagens das instalações domésticas
- Acessórios de ligação das tubagens das instalações internas
- Torneiras
- Conduitas de distribuição externas (das redes de distribuição)
- Chuveiros
- Sistemas de água quente
- Juntas de ligação, incluindo elementos vedantes
- Reservatórios de água tratada
- Colunas de distribuição dos edifícios
- Reservatórios de água bruta (não tratada)
- Respiradores
- Redutores de pressão
- Sondas de medição
- Contadores de água
- Bocas de rega e de incêndio
- Produtos de reparação do betão
- Bombas de elevação de água
- Válvulas de seccionamento

No esquema de avaliação são atribuídos índices (factores de conversão) a cada um dos usos descritos, que vão ser multiplicados aos valores de migração verificados por testes normalizados, e que irão por fim ser comparados com as concentrações máximas toleráveis para cada elemento ou composto, de acordo com as avaliações das “Guidelines” da OMS ou com a legislação vigente relativa ao controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano.

A análise dos materiais, que poderão ser aprovados através de uma lista positiva autorizada<sup>49</sup>, obrigará a ensaios rigorosos, semi-quantitativos, como é o caso da fluorescência de raio X (FRX), para conhecer as proporções atómicas presentes, de caracterização, como a difracção de raio X (DRX), para conhecer as estruturas moleculares e cristalinas dos materiais, de microscopia electrónica de transmissão (TEM) ou de varrimento (SEM), assim como a espectroscopia dieléctrica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), para medir e caracterizar as camadas superficiais (como é o caso da galvanização).

---

<sup>49</sup> Os produtos constantes desta lista, se estiverem dentro das concentrações definidas, resultam na aceitação dos materiais para uso em contacto com água para consumo humano. A negativa, obriga a fazer testes de migração e estudos toxicológicos para avaliação do perigo.

Nos ensaios quantitativos, deverão ser adoptadas técnicas que permitam obter resultados com baixas incertezas associadas, por exemplo pela dissolução em solução ácida conhecida, seguida de análise por absorção atómica (AA) ou por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Podem em alguns casos (diferentes tipos de materiais ou diferentes interesses de estudo) ser ainda usadas outras técnicas de análise, destrutivas ou não.

A análise económico-financeira destes tipos de estudos, assim como a avaliação da precisão, exactidão e incerteza dos métodos, seriam de bastante interesse, e complementares desta dissertação, mas exigem tempo e meios que não puderam ser conseguidos no âmbito desta dissertação.

Tendo sido comprovada a Lei de Pareto (princípio de 80-20), na relação entre os problemas que resultaram em queixas de consumidores (normalmente cor acastanhada), relativas a materiais de contacto com a água, e as causas que os originaram (corrosão de materiais ferrosos), temos neste caso de adoptar a lógica preventiva, e considerar que muitos dos problemas de contaminação que podem suceder não são detectados apenas por via organolética, e precisam de ser melhor controlados.

Totalmente ao contrário do que se faz na gestão económica e empresarial, em que os esforços do gestor devem estar centrados nos 20% das causas que influenciam os 80% dos resultados, aqui o mais importante é “gerir” os outros 80%, pois não sendo perceptíveis aos sentidos (visão, olfacto, paladar) dos consumidores, não inibem o consumo, e são por essa razão mais perigosos.

## Índice Remissivo

### A

aberrações cromossomáticas, 92  
Absorvedores de radiação U.V., 58  
Aceleradores, 57  
ácido carbónico, 72, 73  
adesivos, 63  
Adipatos, 57  
Aditivos, 57  
adstringente, 89  
Agentes expansores, 57  
Agentes tixotrópicos, 58  
álcalis, 72, 74, 75  
algicida, 42  
alumina, 48  
alumínio, 40, 48, 49, 51, 85  
Alumínio, 47  
amianto, 77  
amorfo, 53  
anodização, 48, 49  
anodizado, 49  
ânodo, 18, 19  
Antiestáticos, 58  
Antioxidantes, 57, 58  
atácnicos, 53

### B

bauxite, 48  
benzeno, 61  
Biocidas, 58  
bioestático, 42  
Borrachas, 61  
Bronze, 45  
Bronze de alumínio, 46  
Bronze de berílio, 46  
Bronze de silício, 46  
butadieno estireno, 60

### C

Carbonatação, 72  
carbonatos, 82  
Carbonetos, 69  
Carta de Bona, 13

catiões, 18  
cátodo, 18  
cerâmicos, 69  
certificação de materiais, 13

### Ch

chumbo, 84  
Chumbo, 47

### C

cimentícios, 69, 70, 72, 94  
cisão homolítica, 66  
clastogénico, 92  
Cloreto de manganês (II), 88  
cloretos, 72, 74, 75, 129  
cloro, 85  
cloroetano, 91  
CO<sub>2</sub>, 73, 74  
cobre, 83  
cobre-branco, 50  
Colas, 63  
Compósitos, 70  
constante de Faraday, 20  
correntes vagabundas", 17  
corrosão, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 25, 50, 129  
Corrosão bimetalica, 29  
Corrosão em camadas (esfoliação), 28  
Corrosão fadiga, 32  
Corrosão húmida, 17  
Corrosão intergranular, 28  
Corrosão intersticial ou em fendas, 27  
Corrosão microbiana, 33  
Corrosão por arejamento diferencial, 26  
Corrosão por correntes vagabundas, 34  
Corrosão seca, 17  
Corrosão selectiva, 29  
Corrosão sob tensão, 31  
Corrosão uniforme, 25  
Coutinho, 74  
cromagem, 49  
crómio, 86  
Crómio, 49

Cuproníquel, 46

**D**

despolimerização, 67

desvitrificação, 68

dezincificação, 29

diálise, 64

Difusão, 73

dióxido de carbono, 70, 72, 73

Dióxido de manganês, 88

dureza, 84

**E**

eflorescências, 75

elastómeros, 53

Elastómeros, 59

electrodiálise, 64

electro-diálise, 64

electrões, 14, 16

electrólise, 17

electrolítica, 17

Emmons, 74

enxofre, 82

equação de Nernst, 20

Estabilizadores, 57

estanho, 19, 45, 51

etileno-propileno dieno, 60

etil-metil-cetona, 61

extrusão, 49

**F**

ferro, 82

ferromagnético, 87

fibra, 53

fibra de vidro, 76

fibrocimento, 76

Filtros de radiação, 57

flúor, 85

Força capilar, 73

formações micronucleares, 92

Ftalatos, 57

fungicida, 42

fungicidas, 86

**G**

grafitização, 29

Guidelines, 82

**H**

hemodiálise, 13

heterogénea, 53

hidrogeniões, 18

hidrólise, 66

hidróxidos, 82

homogénea, 53

**I**

ignífugos, 58

Impermeabilizantes, 63

Inibidores de degradação, 57

Iniciadores, 57

iões, 18

isopreno, 60

isotáticos, 53

IUPAC, 16

**L**

lacagem, 49

laminagem, 49

Latão, 43

Latão de alumínio, 43

Latão de estanho, 43

Latão de silício, 43

Lei de Faraday, 19

lineares, 53

Lubrificantes, 57, 62

**M**

macromoléculas, 52

magnésio, 48

manganês, 35, 48, 51

Membranas filtrantes, 64

metaestável, 68

microfiltração, 64

micropilhas, 21

molibdénio, 40, 51, 52

monocloroetileno, 91

monómeros, 52, 66

mutagénico, 92

**N**

nanofiltração, 13, 64

naturais, 52

neopreno, 60

nióbio, 41, 51, 52

Níquel, 50

Nitretos, 69

nitrito, 60

**O**

osmose inversa, 13, 64

Óxido de manganês (II, III), 88

óxidos, 82

Óxidos, 69

oxigénio, 82

oxigénio dissolvido, 85

**P**

Pareto, 7

Passivação, 24

permanganato de potássio, 51

Permanganato de potássio, 88

permeação de gases, 64

pervaporação, 64

pH, 13, 22, 49, 73, 84

Pigmentos, 58

pilha, 22

plásticos, 53

Plastificantes, 57

Polarização, 23

polarização anódica, 23

polarização catódica, 23

poliadição, 52

policondensação, 52

polimerização, 52

poliuretano, 60

potencial electroquímico, 22

Pressão hidrostática, 73

processo de Bayer, 48

PSA, 13

**R**

Reis, 74

rotura, 66

**S**

semi-cristalinos, 53

Sequestradores de radicais, 57

séries galvânicas, 19

sindiotácticos, 53

síndrome de Crohn, 90

sintéticos, 52

sódio, 85

sulfato de alumínio, 47

sulfato de cobre, 42

Sulfato de manganês, 88

sulfatos, 33, 72, 75

sulfuretos, 82

Sulfuretos, 69

**T**

tácticos, 53

tântalo, 41, 51, 52

taxa de corrosão, 23

temperatura, 85

termoendurecíveis, 58

termoplásticos, 56

Tintas, 62

titânio, 41, 51, 52

tridimensionais, 53

tubérculos, 26

**U**

ultrafiltração, 64

**V**

vidros, 68

**Z**

zinco, 30, 36, 37, 43, 51

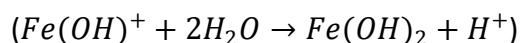
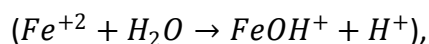
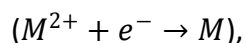
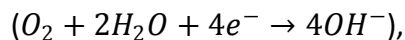




## Anexos

### Anexo 1 – Cálculo da redução do oxigénio

#### Cálculo da redução do oxigénio, durante a corrosão do ferro (apenas por esse efeito)



Considerando a concentração final de Fe, de 3,32 mg/L Fe

Para 500 mL de solução, temos 1,66E-03 g Fe

Com  $m_A(Fe)=55,845$  g/mol, temos 2,97E-05 mol Fe

Considerando a reacção 1:1 entre Fe e  $O_2$

Temos 2,97E-05 mol de  $O_2$

Com  $mM(O_2)=32,0$  g/mol, temos 9,51E-01 mg  $O_2$

Se 100% saturação de  $O_2 \approx 9,2$  mg/L

Então 500 mL de solução terá 4,6 mg de  $O_2$

Então 9,51E-01 de  $O_2$  causará uma redução da saturação de oxigénio para  $\approx 80\%$

Considerando a baixa difusão do oxigénio na água, e se tomarmos a oxidação apenas nos 150 mL (por hipótese, sem critério específico)

Temos 1,38 mg de  $O_2$ , onde 0,92 mg irão reduzir a saturação de  $O_2$  para 33%

Em concentrações de oxigénio desta ordem, já estamos numa região de corrosão.

Para valores abaixo de 100 mL, o gasto de oxigénio seria total.

## Bibliografia, Referências e Citações

---

<sup>i</sup> Directiva Quadro 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, relativa a resíduos.

<sup>ii</sup> Revised Guidelines on Metals and Alloys Used as Food Contact Materials; Council of Europe; 2008

<sup>iii</sup> Cravo, Maria do Rosário, LNEC; Factores de corrosão das tubagens para água em edifícios e sua prevenção

<sup>iv</sup> Notas para apoio à disciplina de Degradação e Protecção de Superfícies, Corrosão e Protecção; Professor Rui Silva; CDM-FCT-UNL; 2008-2009.

<sup>v</sup> Jones, Denny A.; Principles and Prevention of Corrosion; Prentice Hall, 1996; ISBN 0-13-359993-0

<sup>vi</sup> Honeycombe, R. W. K.; Aços Microestrutura e Propriedades; Fundação Calouste Gulbenkian; 1982

<sup>vii</sup> Darren, A. Little, Schock, Michael; Stagnation time, composition, pH, and orthophosphate effects on metal leaching from brass; EPA; 1996

<sup>viii</sup> L. Domingues, C. Oliveira, J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira; EIS on plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys; 2001

<sup>ix</sup> Rocha, Adélia, Isabel Rute Fontinha, M. Manuela Salta; LNEC; Comportamento do alumínio anodizado à corrosão atmosférica; 2004

<sup>x</sup> Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P. Lappas, A.A., Antonakou, E.V.; Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LPDE and HPDE) and polypropylene (PP); Journal of Hazardous Materials, 7 p.; 2007

<sup>xi</sup> Brognoli, R.; Desenvolvimento da Qualidade na Reciclagem de Plásticos; SBRT – Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas; Brasil; 2006.

xii

[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view); consultado em 23/Nov/2009.

<sup>xiii</sup> Marcelo, Ana Luísa Lopes; Dissertação de Mestrado “Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo utilizando como catalisadores argilas pilarizadas”; FCT/UNL; 2007.

<sup>xiv</sup> Carter, C. Barry, Norton. M. Grant; Ceramic Materials, Science and Engineering; Springer; 2007; ISBN 978-0-387-46270-7

<sup>xv</sup> Montemor, M. F., J. H. Alves, A. M Simões, J. C. S. Fernandes, Z. Lourenço, A. J. S. Costa, A. J. Appleton, M. G. S. Ferreira, Sensor de cloretos para monitorização *in-situ* de estruturas de betão armado; 2006

- <sup>xvi</sup> Gomes, José Hermenegildo Teixeira; Factores de degradação química do betão; Universidade Fernando Pessoa: 2008
- <sup>xvii</sup> Richardson, M. G.: Carbonation of reinforced concrete. It-s causes and management; Dublin, Cities Ltd Publishers; 1998
- <sup>xviii</sup> Papadakis, V. G., Fardis, M. N.; Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. Material and Structures Vol. 25, nº5; Springer Netherlands; 1992.
- <sup>xix</sup> Emmons, P. H.; Concrete repair and maintenance illustrated. Problems analysis, repair strategy and techniques; R.S. Means Company; 1993
- <sup>xx</sup> Coutinho, J. S.; Agregados para argamassas e betões; disponível online em 22/11/2009, em <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/agregpart1.pdf>
- <sup>xxi</sup> Reis, M. Olinda e Silva, Henrique S. E Silva, A. Santos; Ocorrência de reacções álcalis-inerte em Portugal, estudos de caso; LNEC; 1999.
- <sup>xxii</sup> Reis, M. Olinda e Silva, Henrique S. E Silva, A. Santos; Reacções álcalis-sílica, recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão; LNEC; 1997.
- <sup>xxiii</sup> Gonçalves, Arlindo, Reis, M. Olinda; Sulphate attack of concrete; LNEC; 1999
- <sup>xxiv</sup> K. Gruškeviča, K. Tihomirova, T. Juhna, SINTEF (Norway): S. W. Østerhus; Influence of water velocity and NOM composition on corrosion of cast iron and copper; 2nd International Conference Lisbon, Portugal; 29-31st October 2008.
- <sup>xxv</sup> Becker, Angelika; Reduction of copper loss in potable water in domestic installations by water treatment (rapid decarbonisation, corrosion inhibitors); 2nd International Conference Lisbon, Portugal; 29-31st October 2008.
- <sup>xxvi</sup> Recomendação IRAR 8/2005; Procedimento de amostragem de +agua para consumo humano, em sistemas públicos de abastecimento.
- <sup>xxvii</sup> Keen, C. L., Bell, J. G., Lönnnerdal. B.; The effect of age on manganese uptake and retention from milk and infant formulas in rats; Journal of Nutrition, 116:395-402; 1986.
- <sup>xxviii</sup> Yamamoto, K, e tal.; Contamination of vinyl chloride in shallow urban rivers in Osaka, Japan; Water Research, 35:561-566; 2001.
- <sup>xxix</sup> Semprini L e outros; Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distribution; Water Resources Research, 31:1051-1062; 1995
- <sup>xxx</sup> Dieter, H. H., Kerndorff, H.; Presence and importance of organochlorine solvents and other compounds in Germany's groundwater and drinking water; Annali dell'Istituto Superiore di Sanita, 29:263-277; 1993

<sup>xxxi</sup> Al-Malack, M. H., e outros: Effect of water quality parameters on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes; Water, Air, and Soil Pollution, 120:195-208; 2000

<sup>xxxii</sup> Barreiras, Nuno Miguel de Jesus; Dissertação de Mestrado “Contribuição para a caracterização e modelação hidrogeológica do concelho do Seixal”; FCT/UNL; 2009.

<sup>xxxiii</sup> Christensen, Eric W.; GF and An Overview of Oxitocide, The Definitive Solution to Disinfection in Facility Water Distribution Systems & Equipment; 2003; AIA.